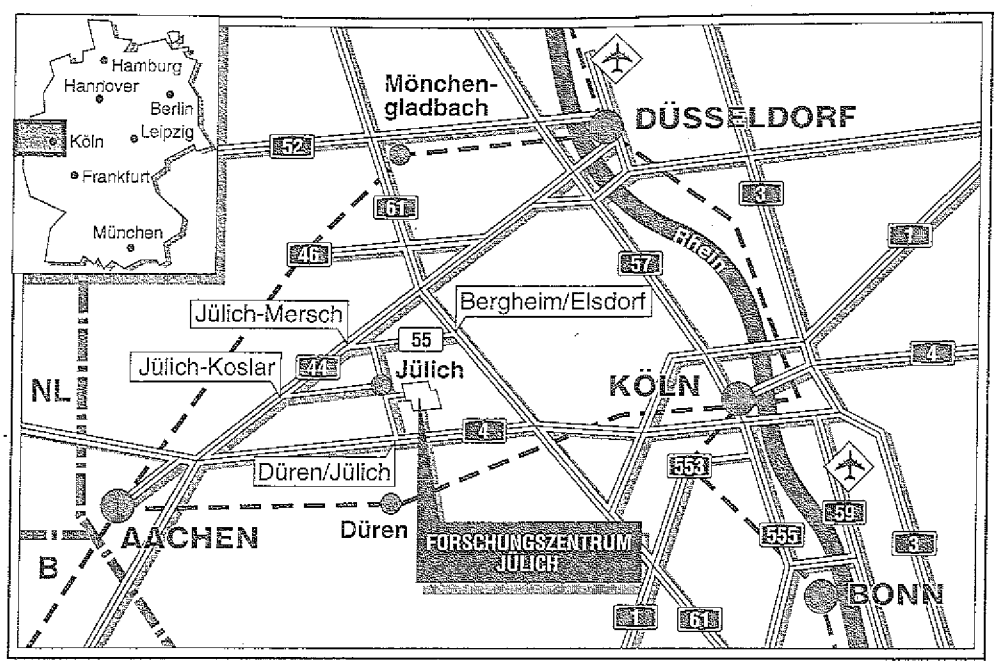
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Zentralabteilung für Chemische Analysen

Untersuchungen zur Realisierbarkeit eines Laserionisations-Massenspektrometers auf der Grundlage eines MAT-SM1B Gerätes

Heinz Heimbach



Berichte des Forschungszentrums Jülich; 2424
ISSN 0366-0885
Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül-2424

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchungen zur Realisierbarkeit eines Laserionisations-Massenspektrometers auf der Grundlage eines MAT-SM1B Gerätes

Heinz Heimbach

Kurzfassung

Die Bulkanalyse keramischer und anderer nichtleitender Materialien mit einem Laser-Massenspektrometer bietet den Vorteil minimaler Probenverbereitung und kurzer Analysenzeiten. Ein solches Gerät kann durch Ausrüstung eines doppelfokussierenden Massenspektrometers mit einem geeigneten Laser aufgebaut werden. Im vorliegenden Bericht wird der Umbau eines MAT-SM1B-Gerätes zu einem Lasermassenspektrometer beschrieben. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Probenzuführung, die Ionenoptik und die Erhöhung der Transmission gelegt.

Anhand von typischen Meßergebnissen wird gezeigt, daß nahezu jedes Material qualitativ analysiert werden kann. Wegen der ungenügenden Reproduzierbarkeit der Ionisierungsbedingungen ist eine Quantifizierung der Messergebnisse nur in günstigen Fällen möglich. Bei Verwendung eines Lasers mit hoher Wiederholrate (700 Hz) und Spektrenregistrierung mit Photoplatten konnte eine Nachweisgrenze von 80 ppm(w) bei einer Analysendauer von zwei Stunden ermittelt werden.

Abstract

Bulk analysis of ceramics and other non-conducting materials with a laser ionisation mass spectrometer offers the advantage of minimum sample treatment and short analysis time.
Such an instrument can be constructed by coupling a laser to the ion source of a double focussing mass spectrometer. In this report the conversion of a spark-source MAT-SM1B instrument to a laser-ionisation mass spectrometer will be described, with special emphasis on sample handling, ion optics and improvement of ion transmission.
The results of measurements on various samples clearly demonstrate that nearly any material can be analysed qualitatively. Due to the poor reproducibility of the ionisation condition quantification will only be possible in favourable cases.
Using a Nd/YAG laser with a high repetiton rate (700 Hz) and recording the spectra on photoplates a detection limit of 80 ppm(w) was measured.

Inhalt

1.	Einleitung	
2.	Lasermassenspektrometer	6
2.1	Laser-Ionenquelle	10
2.2	Auswahlkriterien für den Laser	12
3.	Erste Messungen und Folgerungen	15
3.1	Erhöhung des Ionenstroms	19
3.2	Automatisierung und Meßwerterfassung	24
3.3	Ionen-Optik	27
3.4	Betriebserfahrungen mit dem Laser - Spektrometer	38
3.4.1.	Meßergebnisse mit einem 100 Hz Laser	38
3.4.2.	Meßergebnisse mit einem 1000 Hz Laser	49
4.	Diskussion	53
4.1	Ionenquelle und Ionenoptik	53
4.2	Ionennachweis und Auswertung	55
5.	Zusammenfassung	57
6.	Literatur	58

1. Einleitung

Moderne keramische Werkstoffe - vornehmlich Carbide, Oxide und Nitride - besitzen Eigenschaften, welche diejenigen herkömmlicher Materialien, wie Metalle und Kunststoffe, übertreffen. Viele dieser Eigenschaften, wie elektrisches oder optisches Verhalten, aber auch Bruchfestigkeit und abrasives Verhalten kann man durch Zusatzstoffe beeinflussen. Aufgabe einer chemischen Analyse ist es, die Konzentration solcher gewollten Zusätze, aber auch die von Verunreinigungen bis in den Spurenbereich sicher zu erfassen. Die erwünschten mechanischen Eigenschaften dieser Stoffe, aber auch ihre hohe chemische Stabilität erschweren die sichere Elementbestimmung mit klassischen Verfahren jedoch sehr. Als typischer Vertreter dieser Materialien sei das Siliziumkarbid erwähnt, das wegen seiner extremen Härte beim Zerkleinern die Mühle angreift, und wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit nur mit drastischen Verfahren in Lösung zu bringen ist. Dadurch werden weitere Verunreinigungen eingeschleppt. Wünschenswert ist in solchen Fällen eine Methode, mit der die Probe direkt analysiert werden kann.

Vorbild für eine solche Methode kann die Funkenmassenspektrometrie sein, die schon seit vielen Jahren erfolgreich zur Analyse elektrisch leitender Proben eingesetzt wird. Nichtleitende Materialien lassen sich mit diesem Verfahren jedoch nur bedingt analysieren; in jedem Fall muß die Probe vorher elektrisch leitend gemacht werden. Das geschieht durch Zumischen eines großen Überschusses an Reinstmetallpulver, dessen Verunreinigungen dabei mitanalysiert werden.

1.1 Laser-Massenspektrometrie

Eine sehr gute Möglichkeit, solche Proben massenspektrometrisch direkt zu analysieren, bietet sich bei Verwendung eines Lasers.
Das Prinzip der Methode ist bemerkenswert einfach: man fokussiert einen Laserstrahl geeigneter Energie und Wellenlänge auf einen sehr kleinen Bereich und hat so die Möglichkeit, auch nichtleitende, schwer verdampfbare Proben zu atomisieren und bei ausreichend hoher Energie im gleichen Schritt zu ionisieren. Trennung und Nachweis der so erzeugten Ionen erfolgen analog der Funken-MS.
Schon bald nachdem leistungsfähige Laser verfügbar waren, wurden sie von Massenspektroskopikern zur Ionisation von Proben eingesetzt und immer leistungsfähigere Geräte konstruiert.

Die erste Veröffentlichung zur Laserionisation stammt von Honig und Woolston (1) aus dem Jahr 1963; die Firma AEI - damals führender Hersteller von Funken-Massenspektrometern veröffentlichte 1965 ein "Technical Information Sheet" (2), in dem eine Laserionenquelle und die mit ihr erzielten Ergebnisse beschrieben wurden. Problematisch bei den damaligen Lasern war vor allem die große Pulslänge und die zu geringe Wiederholfrequenz.
Die Kopplung eines Lasers mit Pulslängen im Nanosekundenbereich an ein Flugzeit-MS zur Desorption großer organischer Moleküle wird 1976 von Hillenkamp und Mitarbeitern (3) beschrieben und ist Grundlage für ein kommerzielles Gerät.
Die simultane Registrierung eines kleinen Massenbereiches mit channel plates in einem konventionellen Massenspektrometer mit Laserionenquelle (4) zeigt, daß auch die umständliche Aufnahme von Fotoplatten verlassen werden könnte.
Neuere Arbeiten zeigen, daß es möglich ist, leistungsfähige Geräte auf der Basis von Funkenmassenspektrometern im Labor aufzubauen (9,12). Es wird aber auch deutlich, daß noch viele grundlegende Fragen unbeantwortet sind (13,14) und die Methode noch kein Routineverfahren darstellt.
Wie zwei umfangreiche Bibliographien von Conzemius und Capellen (5,8) belegen, findet die Lasermassenspektrometrie außerordentlich vielseitige Anwendung. Mit ihrer Hilfe werden z.B. organische Proben aus Biologie, Medizin und Chemie, geologisches Material, Reinststoffe aber auch Isotopenverhältnisse untersucht. Vorherrschende Gerätetypen sind doppelfokussierende und Flugzeit Massenspektrometer. Letztere haben die weitaus größte Verbreitung, da sie die einzigen kommerziell verfügbaren Geräte sind. Sie eignen sich besonders dazu, kleinste Probenbereiche zu verdampfen und zu ionisieren, wobei es die hohe Transmission der Flugzeit-Geräte ermöglicht, von den durch einen einzigen Laserpuls erzeugten Ionen ein komplettes Massenspektrum aufzunehmen. Kommerzielle Geräte, wie LAMMA von Leybold oder LIMA von Kratos, basieren auf diesem Prinzip. Diese, für die Lokalanalyse entwickelten Geräte sind für Bulk-Analysen weniger geeignet, da man dafür eine größere Probenmenge einsetzen muß, um eventuelle Inhomogenitäten auszuschließen.

Besteht daher der Wunsch, von nichtleitendem Material eine repräsentative massenspektrometrische Analyse anzufertigen, so bleibt einem nichts anderes übrig, als ein doppelfokussierendes Massenspektrometer mit einer passenden Laserionenquelle auszurüsten.

1.2 Aufgabenstellung

Die Zielvorstellung für die analytischen Möglichkeiten eines Lasermassenspektrometers kann sich zunächst an den Leistungsdaten eines Funken-MS orientieren, d.h. quantitativer Nachweis aller Verunreinigungen bei einer Nachweisgrenze von < 1 ppm. Die dafür benötigte Analysenzeit sollte zwei Stunden nicht überschreiten.

1.3 Realisierung

Aufbauend auf den guten Erfahrungen, die man bei der Fa. Philips in Eindhoven mit einem AEI-MS 702 gemacht hatte, war im hiesigen Labor ein MAT-SM1B zu einem Lasermassenspektrometer umgebaut worden. Der vorliegende Bericht schildert den weiteren Ausbau dieses Gerätes und demonstriert anhand von typischen Meßergebnissen seine Möglichkeiten und Grenzen für diese Analysenmethode.

2 Das Lasermassenspektrometer

Die direkte Verdampfung und Ionisation eines Festkörpers mit dem Ziel, seine elementare Zusammensetzung bis in den Spurenbereich zu analysieren, macht es notwenig, lokal sehr hohe Energien zu übertragen. Die dabei entstehenden Ionen weisen deshalb eine sehr breite Energieverteilung auf. Um solche Ionen mit guter Auflösung massenspektrometrisch trennen zu können, sind Trennsysteme mit Energie- und Massenfilter erforderlich. Typische Vertreter solcher Geräte sind:

- doppelfokussierende Massenspektrometer mit Mattauch - Herzog- oder Nier-Johnson-Geometrie,

- Flugzeit Massenspektrometer mit Ionenreflektor, z.B. Lamma 1000 der Fa. Leybold

- Quadrupol Massenspektrometer mit vorgeschaltetem elektrostatischen Analysator.

Von den mit Laserionenquellen ausgerüsteten Massenspektrometern haben Flugzeitgeräte, zum Teil wegen ihrer kommerziellen Verfügbarkeit, die weiteste Verbreitung gefunden. Der oben genannte Ionenreflektor dieser Geräte dient vornehmlich dazu, Laufzeitunterschiede auszugleichen und gleichzeitig die Laufstrecke zu verlängern, was die Auflösung vergrößert. Doppelfokussierende Laser-MS von Mattauch-Herzog-Typ sind bisher ohne Ausnahme von Anwendern umgebaute Funken-MS. Quadrupol-MS mit ESA sind für die Analyse von Ionen großer Energiebreite prinzipiell geeignet, wie ihre Anwendung bei plasmaphysikalischen Experimenten zeigt (43). Bisher wurden sie jedoch noch nicht in Verbindung mit Laserionenquellen beschrieben.

In der Zentralabteilung für chemische Analysen stand ein doppelfokussierendes MS vom Typ SM1 der Firma MAT/Bremen für den Ausbau zu einem Laser-Massenspektrometer zur Verfügung. Ein Gerät desselben Typs wird im hiesigen Labor seit vielen Jahren mit einer Funkenionenquelle zur Analyse von elektrisch leitenden Materialien eingesetzt.
Bei dieser Funkenionenquelle wird zwischen zwei Elektroden, die aus dem zu analysierenden Material bestehen, eine Niedervolt-Bogenentladung gezündet. Dabei entstehen vorwiegend Atomionen mit großer Energiebreite, die in einem eletrostatischen Sektorfeld nach ihrer Geschwindigkeit und einem Magnetfeld nach ihrer Richtung fokussiert werden. Die beiden Felder sind in der sog. Mattauch-Herzog Geometrie angeordnet, bei der alle Ionen in einer Bildebene fokussiert und gleichzeitig registriert werden. Die Abbildung 1. zeigt ein Schema des Massenspektrometers, einige wichtige Kenndaten sind in Tabelle 1. enthalten.

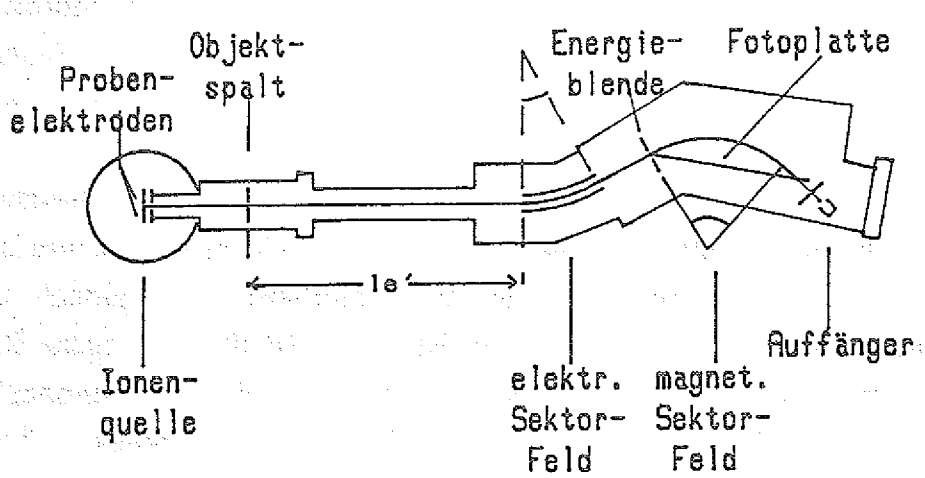


Abb. 1 Schematisches Bild des SM 1 mit Funkenionenquelle und Strahlverlauf.

le'	:	707	(mm)
Radius des ESA	:	392	(mm)
Ablenkwinkel des ESA	:	29°	
Radius des Magnetfeldes	:	45 - 270	mm)
Ablenkwinkel des MF	:	76°	
Magnetfeldstärke	:	600 - 14200	(Gauss)
Objektspalt	:	0 - 700	(µm)
Energieblende	:	10^{-7}	(mbar)
Fotoplatten	:	Ilford Q-Plates	

Tab. 1 Technische Daten des Massenspektrometers MAT - SM1B

Nichtleitende Proben lassen sich mit einer Funkenionenquelle ebenfalls analysieren. Sie müssen dann aber als Pulver vorliegen, damit sie mit einem elektrisch leitenden Material, wie Graphit- oder Silberpulver vermischt und anschließend in Stiftform gepresst werden können. Abgesehen von der Verdünnung der Probe und der damit verbundenen schlechteren Nachweisgrenze, besteht natürlich die Gefahr weitere Verunreinigungen einzutragen. Daher ist der Anwendungsbereich dieser Methode sehr begrenzt.

Der Ionennachweis erfolgt wahlweise mittels Fotoplatten oder elektrisch mit Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) bzw. Faradaydetektor. Fotoplatten ermöglichen die simultane Registrierung eines großen Massenbereichs, beispielsweise von m/e=10 bis m/e=238. Durch abgestufte Expositionszeiten, in denen entsprechende Ladungsmengen nacheinander auf die Platte gebracht werden, erreicht man einen dynamischen Bereich von 6 - 8 Größenordnungen. Bei elektrischer Registrierung wird das Magnetfeld manuell oder automatisch auf die interessierenden Massen eingestellt und der Ionenstrom direkt am Auffänger gemessen.

Welches Registrierverfahren zum Einsatz kommt, hängt vornehmlich vom Analysenproblem ab. Das elektrische Nachweisverfahren ist z.B. um einen Faktor 100 empfindlicher als der Nachweis mit Fotoplatten, die jedoch eine höhere Auflösung erlauben. Zum Justieren der Maschine ist die elektrische Registrierung vorteilhafter, da man Veränderungen auf einem Schreiber oder einem Oszilloskop unmittelbar beobachten kann. Fotoplatten müssen dagegen erst entwickelt und dann zur Auswertung photometrisch abgetastet werden.

Das Ziel der Entwicklung bestand darin, bei einer Analysenzeit von etwa zwei Stunden eine Nachweisgrenze von 1 ppm zu erreichen. Um mit dieser Konzentration auf der Fotoplatte eine gerade noch sichtbare Linie zu erzeugen, sind mindestens 10.000 Ionen nötig. Diese Angabe bezieht sich auf 20 keV Ionen, die auf eine Fläche von 2 - 3 mm Länge und 0,1 mm Breite auftreffen (28).
Nimmt man vereinfachend an, daß das Matrixelement nur ein einziges Isotop besitzt, dann müssen bei der gewünschten Nachweisgrenze von < 1 ppm insgesamt 10^{10} Ionen die Fotoplatte erreichen. Für eine sichere Auswertung ist es sinnvoll die zehnfache Menge, also 10^{11} Ionen zu registrieren. Das entspricht einer Ladungsmenge von $1.6 * 10^{-8}$ Coulomb.
Bei einer vorgesehenen Analysenzeit von zwei Stunden ergibt sich damit ein mittlerer Ionenstrom von $2.2 * 10^{-12}$ (A) auf der Fotoplatte. Dieser Wert wird von Massenpektrometern mit Funkenionenquellen auch bei ungünstigen Proben sicher erreicht. Geht man davon aus, daß mit gepulsten Lasern erzeugte Mikroplasmen den Funkenplasmen vergleichbar sind, dann kann man annehmen, daß ein dafür verwendetes Massenspektrometer auch für den Betrieb mit einer Laserionenquelle geeignet ist. Die Richtigkeit dieser Hypothese wird durch erfolgreiche Umbauten von anderen, auf Mattauch-Herzog-Geometrie beruhenden Maschinen, dokumentiert. Damit sollte der Ausbau eines SM1 zu einem Laserionisations-MS prinzipiell möglich sein.

2.1 Die Laserionenquelle

Da schon früher der Wunsch bestanden hatte, das Gerät zu einem Lasermassenspektrometer auszubauen, hatte man den ursprünglichen Ionenquellenraum durch einen größeren Vakuumbehälter ersetzt. Bild 2. zeigt ein Schema der Quelle mit den wichtigsten Komponenten.

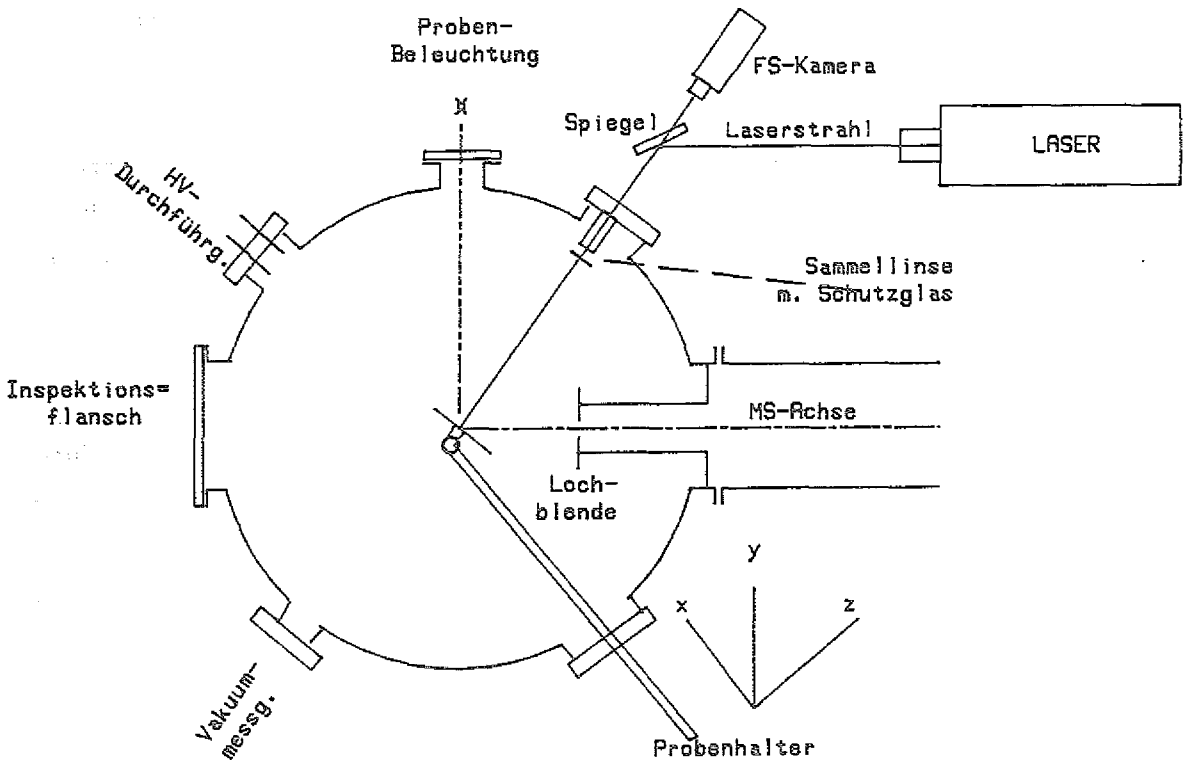


Abb. 2 Aufbau der Laserionenquelle

Der Laserstrahl wird nach Aufweitung durch einen Beam Expander über Spiegel durch ein Vakuumfenster in die Ionenquelle geleitet. Er wird dort mittels einer plankonvexen Linse mit einer Brennweite von 50 mm zu einem Spot von ca. 20 µm gebündelt. Zum Schutz vor Bedampfung befindet sich vor der Linse ein dünnes Deckglas. Der optische Weg des Laserstrahls ist so gewählt, daß er mit der optischen Achse des Massenspektrometers einen Winkel von 55° bildet. Die Probe wird im Schnittpunkt dieser Achsen vom Laserstrahl unter einem Winkel von 90 grd getroffen. Dadurch soll der Entstehungsort der Ionen an der Stelle belassen werden, wo auch die Ionen beim Funken entstehen. Durch die Wahl dieser Anordnung hat man später die Möglichkeit, schnell von einer Ionisationsart zur anderen übergehen zu können.

Eine weitere Besonderheit der Laseroptik besteht darin, den Brennpunkt des Laserstrahls entlang seiner optischen Achse verschieben zu können. Dadurch ist es möglich den Ionisierungsort auf der Probe exakt vor der Lochblende zu plazieren. Die Probenoberfläche wird durch den Strahlengang des Lasers mit einer TV-Kamera beobachtet. Die Beleuchtung der Probe erfolgt über ein Fenster von außen mit einer Kaltlichtquelle.

Die zu untersuchende Probe kann über einen in (X, Y, Z)-Richtung verstellbaren Manipulator im Brennpunkt des Lasers bewegt werden. Der auf Hochspannung liegende Probenhalter wird über einen Keramikstab an dem auf Masse befindlichen Teil des Manipulators befestigt. Der Probenhalter ist von einem Kasten aus Cu- bzw. Ta-Blech umgeben, der das Bedampfen des Ionenquellenraumes und der Hochspannungsdurchführungen verhindern soll. Außerdem sorgt der Kasten für ein weitgehend gleichmäßiges Potential um das Plasma. Der Probenteller selbst ist in der Horizontalebene schwenkbar angeordnet, so daß man die Proben unter verschiedenen Winkeln mit dem Laserstrahl beschießen kann.

Messungen der Abhängigkeit des Ionenstroms von diesem Winkel zeigten, daß Abweichungen von +-15° von der Normalen den Strom nur unwesentlich beeinflussen.

In der Praxis stellt man den Probenteller daher so ein, daß man auf dem FS-Schirm eine möglichst brauchbare Abbildung der Probenoberfläche erhält. Das vom Laserhersteller gelieferte Beobachtungssystem ist dennoch sehr unbefriedigend, da es weder kontrastreiche noch scharfe Bilder liefert. Nachteilig ist ebenso der schräge Lichteinfall auf die Probe, da die beim Laserbeschuß entstehenden Kraterwälle Schatten werfen und so das Bild verschlechtern.

2.2 Auswahlkriterien für den Laser

Voraussetzung für die quantitative massenspektrometrische Analyse von Verunreinigungen oder Dotierungen in Proben sind reproduzierbare Ionisierungsbedingungen. Eine möglichst genaue Kenntnis der Wechselwirkung der eingestrahlten Laserenergie mit dem Festkörper ist daher entscheidend für die Auswahl eines geeigneten Lasers. Eine ausführliche Diskussion grundlegender Phänomene findet man bei M. von Allmen (17), so daß hier nur auf die für die Massenspektrometrie wichtigen Aspekte kurz eingegangen werden soll.

Grundsätzlich lassen sich drei Energiebereiche unterscheiden:

- niedrige Energiedichte $Q <= 10^8$ (W/cm^2)
  Bei diesen Energiedichten erreicht man im wesentlichen eine Verdampfung der Oberfläche, wobei die Dampfphase aus Neutralteilchen, Moleküllionen, Clustern und Clusterionen bestehen kann (18, 21, 23).

- mittlere Energiedichte $Q = 10^8 - 10^9$ (W/cm^2)
  In diesem Bereich werden zwar zunehmend Atomionen gebildet doch spiegelt die Zusammensetzung der ionisierten Phase nicht die der kondensierten Phase wieder. In diesem Energiebereich wird nämlich die Desorption entscheidend von derVerdampfungsenthalpie und dem Ionisierungspotential der beteiligten Spezies bestimmt (19,20), was zu selektiver Ionenbildung führt.

- hohe Energiedichte $Q > 2*10^9$ (W/cm^2)
  Erst bei diesen Energiedichten verlaufen Verdampfung und Ionisation elementunabhängig, so daß die Atomionen im Plasma die Zusammensetzung der Probe repräsentieren. (22).

Bei dieser Betrachtung muß man sich aber auch im klaren darüber sein, daß man den Energiebetrag, der letztendlich zu Ionisation einer bestimmten Probenmenge führt, nicht genau kennt. Das liegt zum Teil daran, daß der Strahl auf seinem Weg vom Laserstab bis zur Probe Reflexionsverluste durch die notwendigen optischen Komponenten, wie Spiegel, Beam Expander usw., erleidet. Nicht zu vernachlässigen ist auch das unvermeidliche Bedampfen des Schutzglases vor dem Laserobjektiv was zu weiteren Energieverlusten führt.
Je nach verwendetem Schwingungsmode ist außerdem die Energiedichte am Probenort verschieden. Beim üblicherweise eingestellten TEMoo-mode zeigt die Energieverteilung über den Strahlquerschnitt das Profil einer Gaußkurve, mit der

höchsten Energiedichte im Zentrum des Strahls. Eine entscheidende Rolle spielt in diesem Zusammenhang natürlich die Probe selbst. Ihre Eigenschaften bestimmen, wieviel Energie zum Schmelzen, Verdampfen und Ionisieren verbraucht wird. Die Länge des einzelnen Laserpulses spielt ebenfalls eine gewisse Rolle, da sie mit darüber bestimmt, welche Ladungszustände erreicht werden.
Durch möglichst kurze Laserpulse kann man die Bildung höher geladener Ionen vermindern, wodurch die Spektren linienärmer und damit einfacher werden.
Die Pulslänge eines im continuous mode arbeitenden Lasers mit Q-switch beträgt bei modernen Systemen etwa 90 ns, während ein gepulster Laser wesentlich kürzere Pulslängen (15 ns) erlaubt. Gepulste Laser haben jedoch geringere Wiederholraten (hier 100 Hz) und liefern daher im zeitlichen Mittel kleinere Ionenströme als kontinuierlich betriebene, die mit 50 kHz und mehr geschaltet werden können. Da die Verweilzeit der angeregten Elektronen auf dem oberen Niveau für Nd etwa 200 µsec beträgt, steigt die Ausgangsleistung der letztgenannten Laser jedoch nur bis 5 kHz mit der Frequenz an; darüber entspricht sie praktisch der mittleren Strahlungsleistung im Dauerbetrieb (11).
In früheren Publikationen war bereits über erfolgreiche Umrüstungen von Funken- zu Laser-Massenspektrometern berichtet worden (2,9,12,29), so daß das hier verfügbare Gerät bereits mit einem Nd/YAG Laser System 2000 der Firma J. K. Lasers Ltd. ausgerüstet worden war.
Bei diesem Laser handelt es sich um einen gepulsten Laser (giant puls) mit Q-switch.

Spezifikationen des Nd/YAG Laser Systems 2000

Wellenlänge	1063 nm
Divergenz	3 mrad
Pulsenergie	10 mJ im TEMoo mode
Pulslänge	15 ns
Pulsfrequenz (max.)	100 Hz

Die wesentlichen Auswahlkriterien für diesen Laser waren seine hohe Pulsenergie, die es gestattet, Energiedichten im Bereich von $Q = 10^9$ bis 10^{11} W/cm^2 zu erzeugen und die kurze Pulslänge von 15 ns, die erwarten läßt, daß nur wenige höhergeladene Zustände erreicht werden.
Da die Wellenlänge des Nd/YAG-Lasers nicht mehr im sichtbaren Bereich liegt, ist zum Einrichten des optischen Systems ein He/Ne-Pilotlaser vorhanden.

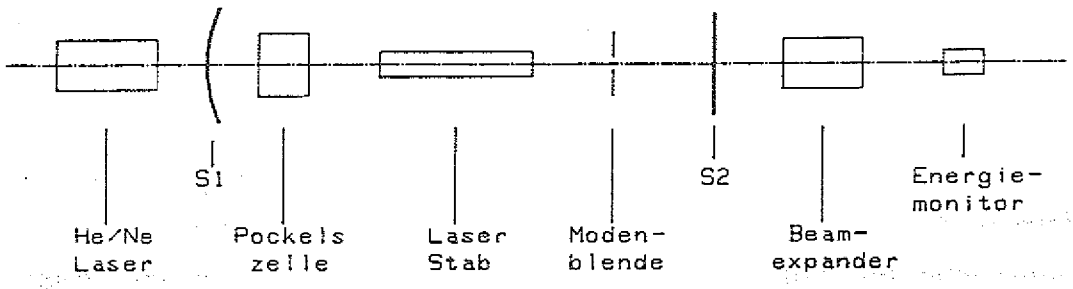


Abb.3 Blockschema der Laserkomponenten

3. Erste Messungen und Folgerungen

Nachdem das Massenspektrometer mit einer Laserionenquelle ausgerüstet war, konnten verschiedene Proben mit dem Laser im Einzelpulsbetrieb beschossen und die entstandenen Krater vermessen werden. Zweck dieser Messungen war es, Aufschluß über die pro Schuß verdampfte Probenmenge und die Anzahl der dabei erzeugten Ionen zu erhalten. Um das Bedampfen des Ionenquellengehäuses und der Hochspannungsdurchführungen zu verhindern, wurde der Probenhalter mit einem Abschirmkasten aus Cu-Blech umgeben. Zusätzlich wurde die Hochspannungsversorgung mit einem Pufferkondensator (0,5µF, 25 kV) gegen Spannungseinbrüche durch Überschläge geschützt.

Probe	Kraterdurchmesser (micron)	Kratertiefe (micron)
Al	60	7
Cu	50	8
Ta	50	8
PTFE	70 - 100	24
(BN)x	80	14
Al_2O_3	60	6 - 10

Tabelle 2: Kratertiefen und -durchmesser in verschiedenen Proben bei Einzelschuß mit ca. 4 mJ Pulsenergie

Die unterschiedlichen Kraterdurchmesser und -tiefen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Sie werden im wesentlichen durch das unterschiedliche Absorptionsvermögen der einzelnen Stoffe verursacht. Besonders deutlich wird dies beim PTFE, wo der Laserstrahl tiefer eindringt als z.B. beim Al_2O_3, und folglich tiefere und an den Rändern ausgerissene Krater entstehen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß das verflüssigte Material noch innerhalb des Kraters explosionsartig verdampft. In einer Kalkspatprobe wurden sogar millimetergroße Krater erzeugt und die Probe zerfiel nach wenigen Schüssen. Aus den kegelförmigen Kratern bei Metallproben läßt sich die Anzahl der pro Laserschuß verdampften Atome näherungsweise zu
$Nv = 3*10^{14}$ Atome abschätzen.

Diese Atome sind wegen der hohen Laserenergie natürlich weitgehend ionisiert, doch tauschen sie ihre Anregungsenergie während der frühen Expansionsphase des Plasmas durch Stöße aus. Da dabei auch Ladungen neutralisiert werden, ist es wichtig, den für die Extraktion ins Massenspektrometer verfügbaren Ionenstrom zu kennen.
Mit Hilfe der in Abb.4 gezeigten Meßanordnung wurde der Strom von der Probe zum Kasten als Funktion der Beschleunigungsspannung gemessen (Abb.5).

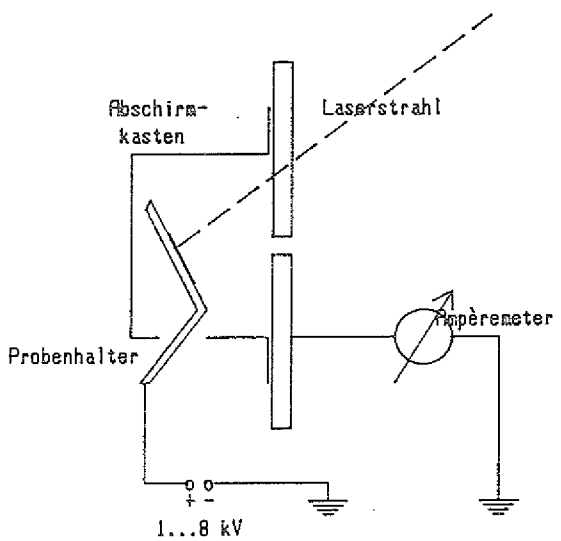


Abb. 4 Meßanordnung zur Bestimmung des Gesamtionenstroms

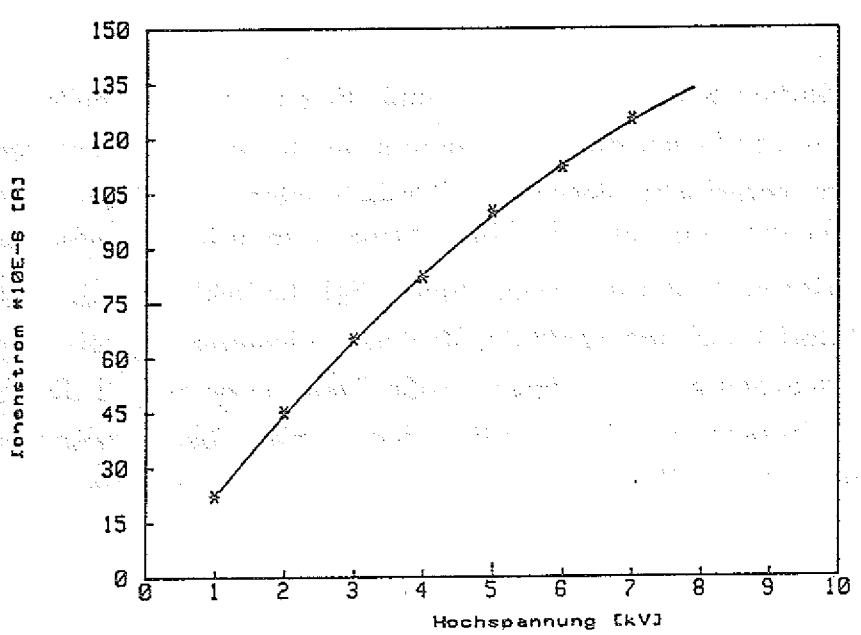


Abb. 5 Gesamtionenstrom von der Probe zum Kasten, (40 Pulse/sec,Q=3 mJ)

Bei vorausgehenden Tests hatte sich gezeigt, daß das Anlegen der vollen Beschleunigungsspannung von 20 kV beim Laserbetrieb zu Überschlägen in der Ionenquelle führte.
Die folgenden Experimente wurden daher mit einer Spannung von 8850 V durchgeführt. Bei einer Wiederholfrequenz des Lasers von 40 Hz konnte dann ein Gesamtionenstrom von Ig = 160 µA gemessen werden. Das entspricht einer Ladungsmenge von $4*10^{-6}$ C/Puls bzw. $2.5*10^{13}$ Ionen/Puls.
Daraus errechnet sich der Ionisierungsgrad d.h. das Verhältnis von Ionen/Atomen zu 0,083 oder 8,3 %.
Dieser niedrige Ionisationsgrad ist vor allem auf die schon erwähnte Rekombination zu Beginn der Plasmaausdehnung zurückzuführen und ist in Übereinstimmung mit der Literatur (24). Mit den bisher erhaltenen Werten läßt sich eine erste Abschätzung darüber machen, wieviele Ionen überhaupt ins Massenspektrometer gelangen können. Dazu sei vereinfachend angenommen, daß sich die Plasmawolke halbkugelförmig vom Entstehungsort ausbreitet, und die in ihr enthaltenen Teilchen gleichförmig verteilt sind.
Bis zur Lochblende, durch die die Teilchen ins MS gelangen, hat die Plasmahalbkugel einen Radius von 18 mm, und die Teilchendichte beträgt
$N = 3.5*10^{10}$ (Teilchen/mm^3).
Aus dem Durchmesser der Blendenöffung von 1,6 mm und dem Abstand zur Probe ergibt sich ein durchtretendes Volumen von 32 mm^3 mit insgesamt $1,12*10^{12}$ Teilchen.
Wegen des oben berechneten Ionisationsgrads von 8,3 % enthält dieses Volumen dann $9,3*10^{10}$ Ionen/Puls. Legt man eine Pulsrate von 40 Hz zugrunde, dann sollte hinter der Lochblende ein Totalionenstrom von Ig = $6 *10^{-7}$ A zu messen sein. Eine direkte Strommessung ist in diesem Fall aber schwierig, da vagabundierende Ladungen in der Ionenquelle die Messungen verfälschen können und Probleme bei der Abschirmung der Meßleitung zu erwarten sind.
Benutzt man dagegen die Außenbacke des Kugelkondensators zur Messung des Totalionenstroms, sind keine Störungen zu erwarten, da dieser Meßort mehr als 70 cm vom Objektspalt entfernt ist. Unabhängig vom Probenmaterial wurden bei derartigen Messungen mittlere Ströme von 1 - $2 *10^{-12}$ A erzielt.
Diese kleinen Ströme sind nicht verwunderlich, da die Beschleunigungsspannung mit rund 8,8 kV weit unter den üblichen 20 kV lag.
Als nachteilig erwies sich bei diesen Messungen auch das manuelle Verstellen des Probenmanipulators. Während die Probe auf einem TV-Schirm beobachtet wird, muß sie über zwei Mikrometerschrauben abwechselnd in X- und Y-Richtung bewegt werden. Da dies nicht mit der notwendigen Gleichförmigkeit zu machen ist, dringt der Laserstrahl zeitweise tiefer ins Probenmaterial ein. Die Folge davon ist ein stark

schwankender Ionenstrom, der nur ungenau zu messen ist. Strombegrenzend wirken natürlich auch die vorhandenen Einbauten, wie Strahlaustastung und Spalt, aber auch eine nicht - exakte mechanische Justierung des Massenspektrometers.
Als gravierendster Nachteil dieser Maschine erweist sich jedoch der große Abstand des Objektspalts von Eintrittsspalt des Kugelkondensators. Bedingt durch die sehr kurze Dauer der einzelnen Laserpulse werden Ionenpakete sehr hoher Stromdichte erzeugt, die auf diesem langen Weg durch Raumladungseffekte verbreitert werden. (Abb. 6)

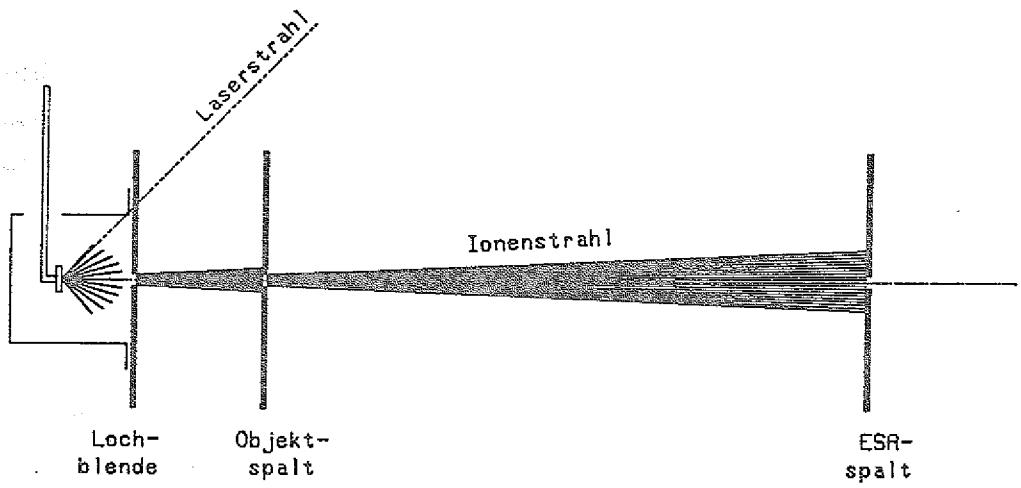


Abb.6 Schematische Darstellung der Raumladungsverbreiterung des Ionenstrahls.

Mit Hilfe einer einfachen Betrachtung läßt sich zeigen, daß der gemessene Totalionenstrom für das angestrebte Ziel viel zu klein ist:
Mißt man bei einer Wiederholfrequenz von 40 Hz einen Totalionenstrom von $2*10^{-12}$ A vor dem elektrostatischen Analysator (ESA), dann gelangen pro Laserpuls cirka $3*10^5$ Ionen in den ESA. Nimmt man dessen Transmission zu 10^{-2} an, dann gelangen mit jedem Puls $3*10^3$ Ionen auf die Fotoplatte. Um eine noch auswertbare Linie zu erzeugen, benötigt man etwa die dreifache Anzahl Ionen. Soll die dann mit drei Laserpulsen erzeugte Linie einer Konzentration von 1ppm entsprechen, dann benötigt man für die Matrix $3*10^6$ Pulse.
Da der zur Verfügung stehende Laser maximal 100 Pulse pro Sekunde liefert, beläuft sich der Zeitbedarf auf $3*10^4$ Sekunden bzw. 8,3 Stunden. Das gilt allerdings nur für den günstigen Fall, wo das Probenmaterial aus einem Element mit nur einem Isotop besteht (z.B. Al). Bei den für die Laserionisation besonders interessanten Stoffen, wie SiC, Si_3N_4 u.a., liegen die Verhältnisse wesentlich ungünstiger, und eine Analyse würde mehr als 16 Stunden dauern. Eine erhebliche Verkürzung der Analysenzeit kann aber nur durch einen höheren mittleren Ionenstrom bewirkt werden, was durch verschiedene Maßnahmen prinzipiell erreicht werden könnte.

Mögliche Maßnahmen zur Erhöhung des Ionenstroms.

1. Erhöhung der Beschleunigungsspannung
2. Erhöhung der Laserenergie
3. Erhöhung der Wiederholfrequenz des Lasers
4. Öffnen des Objektspalts
5. Vergrößerung des Eintrittsspalts vor dem Kondensator
6. Verkürzung des Abstandes Probe - Lochblende
7. Vergrößerung der Öffnung der Lochblende
8. Fokussierung des Ionenstrahls mit einer Einzellinse
9. Einbau einer Immersionslinse
10. Verkürzen von le' mit einer Einzellinse
11. Verwendung eines geeigneteren Massenspektrometers z.B. AEI MS702 anstelle des MAT SM1.

Diese Möglichkeiten werden im nächsten Abschnitt im Hinblick auf ihre Realisierbarkeit, den erforderlichen Aufwand und den zu erwartenden Gewinn an Ionenstrom untersucht.

3.1 Diskussion der Möglichkeiten zur Erhöhung des Ionenstroms

Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, beträgt der auf der Kondensatorbacke meßbare Totalionenstrom nur etwa ein Prozent dessen, was zum Erreichen der angestrebten Nachweisgrenze in einer vertretbaren Zeit notwendig wäre. Wichtigste Aufgabe ist daher die Erhöhung dieses Stroms, ohne dabei andere Spezifikationen, wie z.B. ausreichend hohes Auflösungsvermögen und gute Peakform, allzusehr zu beeinträchtigen.
Nachfolgend sollen Maßnahmen diskutiert werden, die ohne große Eingriffe in die Trennoptik, eine Stromerhöhung bewirken könnten.

1. Erhöhen der Beschleunigungsspannung

Durch diese Maßnahme würde ein besser fokussierter Strahl und damit eine höhere Transmission erreicht. Durch die höhere Translationsenergie der Ionen ergibt sich gleichzeitig eine bessere Ausnutzung der Empfindlichkeit der Fotoplatte, was das

Nachweisvermögen weiter vebessern würde. Diese einfache Maßnahme konnte bisher jedoch nicht durchgeführt werden, da Beschleunigungsspannungen über 10 kV im Laserbetrieb regelmäßig zu heftigen Überschlägen in der Quelle führen. Ein möglicher Grund dafür kann die ungünstige Einbaulage der Hochspannungsdurchführung in Verbindung mit einer unzureichenden Abschirmung des Probenhalters sein. Ladungsträger aus dem expandierenden Plasma setzen die Durchbruchspannung zwischen hochspannungsführenden und geerdeten Teilen der Quelle herab, und bewirken so den Überschlag.
Aus praktischen Gründen wurde daher die unkritische Hochspannung von 8850 Volt benutzt. Die notwendigen Änderungen für die sichere Verwendung von 20 kV werden derzeit durchgeführt.

2. Erhöhen der Laserenergie.

Um reproduzierbare Bedingungen zu haben, wurden bei den bisherigen Experimenten Laserenergien von ca. 4 mJ nicht überschritten. Eine Erhöhung der Laserenergie könnte auf den ersten Blick eine gangbare Möglichkeit sein, auch den Ionenstrom zu erhöhen. Bei Anwendung höherer Energiedichten werden jedoch nicht mehr Ionen gebildet, sondern mehr Energie in den erzeugten Ionen deponiert. Die Folge davon ist, daß eine wachsende Zahl von Ionen in höhere Ladungszustände kommt, was die Spektren nur komplizierter macht. Zusätzlich wächst die Energiebreite der Ionen, und damit auch die Zahl der Ionen die vom Energiefilter diskriminiert werden. Eine Erhöhung der Laserenergie hat also nur bis zu einem probenbedingten Maximalwert einen Sinn. Die erreichbare Steigerung des Ionenstroms kann bis zu 100 % betragen.

3. Erhöhen der Wiederholfrequenz des Lasers.

Die Verwendung eines Lasers mit größerer Pulsfrequenz ist eine ebenso einfache wie effektive Möglichkeit, den mittleren Ionenstrom zu erhöhen.
Geht man andererseits von vergleichbaren mittleren Ionenströmen - gemessen am Faradaydetektor - aus, dann kann bei höherer Frequenz natürlich pro Puls eine kleinere Ladungsmenge transportiert werden, wodurch eventuelle Raumladungseffekte verringert oder sogar eliminiert werden können.

Eine bestimmte minimale Pulsenergie läßt sich jedoch nicht unterschreiten, da man sonst in einem Anregungsbereich kommt, wo vornehmlich Clusterionen gebildet werden.

4. Vergrößerung des Objektspalts.

Da der Objektspalt auf der Fotoplatte abgebildet wird, bestimmt seine Öffnung die erreichbare Auflösung. Bei direkter Strommessung mit dem Faradayauffänger wird bei weitem Spalt zwar ein höherer Strom gemessen, doch liegt das nur an der größeren Peakbreite und nicht an höherer Stromdichte. Die Vergrößerung des Objektspalts ist demach kein geeignetes Mittel zur Erniedrigung der Nachweisgrenze.

5. Verbreiterung des Eintrittsspalts vor dem Kugelkondensator.

Der Spalt vor dem Kondensator sorgt dafür, daß nur achsenparallele Ionenbündel eingelassen und so Abbildungsfehler vermieden werden. Durch Verbreiterung dieses Spalts läßt sich die Transmission des Kondensators in einem gewissen Rahmen erhöhen, dies jedoch auf Kosten des erreichbaren Auflösungsvermögens. Da in der Praxis ein Auflösungsvermögen von etwa 1500 bei 10 % Tal ausreicht, kann diese Maßnahme zum Erreichen eines höheren Ionenstroms sinnvoll sein.

6 Verkürzen des Abstandes Probe - Lochblende

Legt man das vorher erwähnte einfache Ausbreitungsmodell für die Plasmawolke zugrunde, dann sollten bei einem kleineren Abstand der Probe von der Lochblende mehr Ionen durch die Öffnung gelangen können. Da die Position der Probe - durch den Schnittpunkt der optischen Achse des Laserstrahls mit der Spektrometerachse geometrisch festliegt, könnte man nur die Lochblende näher zur Probe verlagern. Von dieser Möglichkeit wurde jedoch noch kein Gebrauch gemacht, da eine eventuelle Steigerung des Ionenstroms den schwierigen Umbau nicht rechtfertigt.

7. Vergrößerung der Öffnung der Lochblende

Die Anwendung einer Lochblende mit großer Öffnung stellt ebenfalls eine sinnvolle Möglichkeit dar, zu höheren Ionenströmen zu kommen. Um die größere Anzahl durchtretender Ionen auf den Objektspalt zu fokussieren, ist jedoch eine Transferoptik - z.B. eine Einzellinse bestehend aus Rohrlinsen notwendig.
Den Extremfall einer weit geöffneten Lochblende stellt eine Immersionslinse mit großer Absaugöffnung dar, die in dem entsprechenden Abschnitt diskutiert wird.

8. Fokussieren des Ionenstrahls mit einer Einzellinse

Die Verwendung einer Einzellinse stellt eine sehr wirksame Maßnahme dar, die beschleunigten Ionen auf den Objektspalt zu bündeln, und so die Transmission zu erhöhen. Die Berechnung solcher Linsen ist für kontinuierliche Ionenströme in der Literatur ausführlich dokumentiert. Auf gepulste Quellen, wie eine Laserionenquelle sie darstellt, sind diese Rechenverfahren jedoch nur näherungsweise anwendbar, aber für Analogieschlüsse nützlich.
Optimale Fokussierungseigenschaften sind hier auch gar nicht erforderlich, da dann die Ionenstromdichte so hoch werden kann, daß Raumladungseffekte überwiegen.

9. Verwendung einer Immersionslinse mit großer Öffnung.

Die Verwendung einer Immersionslinse mit weiter Öffnung wird von Dietze und Becker in (11) beschrieben. Dieses Konzept besticht vor allem durch seine einfache Konstruktion und überzeugt durch seine erfolgreiche Anwendung. Eine Übertragung dieser Lösung auf unser Massenspektrometer muß jedoch im Hinblick auf die nur schwach fokussierenden Eigenschaften dieser Optik sorgfältig abgewogen werden. Eine ausführlichere Darstellung der zu lösenden Probleme wird im Abschnitt 3.3 gegeben.

10. Verkürzen von le' mit Hilfe einer Einzellinse.

Eine Verkürzung von le' durch Einbau einer Einzellinse vor den Kondensator könnte ebenfalls dazu dienen, die Raumladungsverbreiterung zu verringern. Die Verwirklichung dieser Möglichkeit ist jedoch sehr aufwendig, da die gesamte Ionenquelle mit dem Objektspalt zum elektrischen Sektor hin verlegt werden muß. Das bedeutet natürlich einen erheblichen Eingriff in die Geometrie des Massenspektrometers und sollte nur dann in Betracht gezogen werden, wenn alle übrigen Maßnahmen erfolglos bleiben.

11. Verwendung eines Massenspektrometers AEI-MS702.

Der Ausbau eines AEI-MS 702 stellt zweifelsfrei die sicherste Möglichkeit dar, zu einem leistungsfähigen Laserionisations-MS zu kommen. Mehrere dieser Instrumente sind bereits von anderen Arbeitsgruppen erfolgreich umgebaut worden, so daß genügend verfügbare Erfahrung vorhanden ist. Eine eventuelle Entscheidung für diese Maschine soll aber erst dann erfolgen, wenn es nicht gelingen sollte, das angestrebte Ziel mit dem verfügbaren Massenspektrometer zu erreichen.

Folgerung

Von den diskutierten Möglichkeiten erschien der Einbau einer Einzellinse in die bestehende Ionenquelle die geeignetste zu sein, da sich der konstruktive Aufwand in Grenzen hält und die Änderungen im Bereich der Quelle gering sind. Um zu möglichst reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen, war es jedoch zunächst notwendig, einige Funktionen zu automatisieren.

3.2 Automatisierung und Meßwerterfassung

Wie im Abschnitt 3. bereits angedeutet, waren die Ionenstrommessungen bei höheren Wiederholraten des Lasers wegen der manuellen Probenverstellung schlecht reproduzierbar. Um die Probe im Brennpunkt des Laserstrahls zu verstellen, müssen zwei Manipulatoren von Hand abwechselnd betätigt werden. Der betreffende Probenbereich kann dabei auf einem Fernsehschirm beobachtet werden, was aber nur mit Einschränkungen möglich ist, da die beim Laserbeschuß entstehende, hell leuchtende Plasmawolke das Bild überstrahlt. Bei dieser Art der Probenverstellung ist es praktisch nicht zu vermeiden, daß der Laserstrahl ab und zu tiefe Krater in der Probe erzeugt. Die Folge davon ist ein starker Abfall des Ionenstroms, da die Kraterwände eine freie Ausdehnung der Ladungsträger verhindern und damit die Rekombination erhöhen. Um zu stabilen Ionenströmen zu kommen, muß man daher für möglichst gleichmäßige Ionisierungsbedingungen sorgen. Das kann man hier am einfachsten durch eine automatische Probenverstellung erreichen. Die Probe wird so bewegt, daß mit jedem Photonenpuls ein neuer Oberflächenbereich verdampft und ionisiert wird.
Geht man von einem Kraterdurchmesser von 50 µm aus und möchte keine überlappenden Krater haben, so lassen sich auf 1 mm Verstellweg 20 Laserschüsse unterbringen. Bei einer max. Wiederholfrequenz von 100 Hz bedeutet das eine Fahrgeschwindigkeit von 5mm/sec. Eine so hohe Geschwindigkeit ist mit den Mikrometerschrauben des verwendeten (X,Y,Z)-Manipulators (Huntington, Modell PM-275-XYZ) von Hand nicht zu realisieren. Zwei Achsen des Manipulators wurden daher mit Schrittmotoren (Fa. Berger, Lahr,) und Gewindeachsen passender Steigung ausgestattet. Die Schrittmotorversorgung wird über das Datenerfassungs- und Kontrollsystem (HP 3497A) angesteuert, das seinerseits von einem Laborrechner (HP 9000) kontrolliert wird.
Nach entsprechender Programmierung kann nun ein interessierender Bereich auf der Probe eingestellt und beliebig oft gescannt werden. Es wurden verschiedene Fahrprogramme entwickelt und getestet, wobei sich ein mäanderförmiges Abfahren der Probe als besonders günstig herausstellte. Die Größe der abzurasternden Probenfläche wird durch die Abmessungen des Abschirmkastens und des darin befindlichen Probenhalters auf etwa 8 x 8 mm begrenzt. Wie die Experimente zeigen, ist es nicht unbedingt erforderlich mit jedem Laserpuls einen neuen Bereich zu treffen. Ohne Einbuße an Ionenstrom können sich die Krater bis zu 80 % überlappen, wodurch auch kleine Proben gut analysiert werden können. Durch die langsamere Fahrgeschwindigkeit werden außerdem der Probenhalter und die Schrittmotoren weniger stark belastet.

Als störend erwies es sich jedoch, daß die Schrittmotoren bei jedem Richtungswechsel eine gewisse Zeit zum Erreichen ihrer Fahrgeschwindigkeit benötigen. Die Folge ist, daß der Laserstrahl bei Wiederholfrequenzen von mehr als 20 Hz in die Probe einbrennt und dadurch der Ionenstrom kurzzeitg stark abfällt.
Dieser unerwünschte Effekt wurde eliminiert, indem das Steuergerät des Lasers in das Kontrollsystem miteinbezogen wurde. Durch programmgesteuerte Betätigung des akusto-optischen Q-switch wird der Laserstrahl vor dem Erreichen der kritischen Umschaltpunkte unterbrochen und danach wieder eingeschaltet. Durch diese Maßnahme wird die Ladungserzeugung zwar unterbrochen, doch fallen dadurch auch die unsicheren Messwerte heraus.
Mit dieser Technik konnten dann auch gut reproduzierbare Werte für die pro Puls erzeugte Ladungsmenge in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern gewonnen werden.
Die für quantitative Aussagen wichtige Anzahl der Laserpulse wird entweder über den Rechner vorgegeben oder bei festeingestellter Repetitionsrate mit dem Counter des Kontrollsystems gemessen. Die Registrierung der Ladungen geschieht mit einem Elektrometer, (Keithley 616), das ebenfalls mit dem Rechner verbunden ist. Mit dem bisher beschriebenen System ist es möglich, auch längere Belichtungen, wie sie zur Durchführung einer Bulkanalyse nötig sind, problemlos durchzuführen. Der interessierende Oberflächenbereich wird einfach solange Schicht für Schicht abgerastert, bis die gewünschte Ladungsmenge auf die Fotoplatte gebracht ist. Auf die damit angedeutete Möglichkeit Tiefenprofile aufzunehmen wird weiter unten eingegangen.

Zusammengefaßt bietet der bisherige Automatisierungsgrad damit folgende rechnergesteuerte Funktionen:

- Probenverstellung in zwei Ebenen
- Ein- und Ausschalten des Lasers
- Registrieren der Schußzahl
- Abgabe einer bestimmtem Schußzahl
- Registrieren der Ladungsmenge am Auffänger

Unter Verwendung der vorstehenden Funktionen kann so eine Fotoplatte in Abhängigkeit von der vorgewählten Pulszahl oder/und der Ladungsmenge belichtet werden. Lediglich die Höhenverstellung der Platte muß noch von Hand vorgenommen werden. Am Schluß einer Messung wird ein Protokoll ausgedruckt,

das die erfaßten und berechneten Daten wie z.B. Ladungsmenge pro Spur, Schußzahl pro Spur, Ionen pro Puls und andere Informationen zur Analyse enthält.

Um eine Alternative zur zeitraubenden und aufwendigen Fotoplattenauswertung zu haben, wurden folgende weitere Funktionen in das Kontrollsystem aufgenommen.

- Einstellen vorgewählter Magnetfelder (Peakspringen)

- Einstellen von Spannungen (ESA)

- Einschalten von Scaneinheiten (linked scan von HV u. ESA)

- Abfrage von Meßorten (SEV)

Diese Routinen sollen es ermöglichen, das Massenspektrometer auf interessierende Peaks einzustellen und sie dann elektrisch zu registrieren. Diese Methode hat besonders in der jetzigen Entwicklungsphase große Vorteile, da die durch Laserionisation erzeugten Spektren mit dem bestehenden Auswerteverfahren für Funkenionisationsspektren nicht ausgewertet werden können. In einem Versuchsaufbau wurde die Realisierbarkeit dieses Konzeptes (Abb. 7) erfolgreich getestet. Eine Weiterentwicklung erschien angesichts der unsicheren Prognose bezüglich des Ionenstroms der Laserionenquelle jedoch unangebracht.

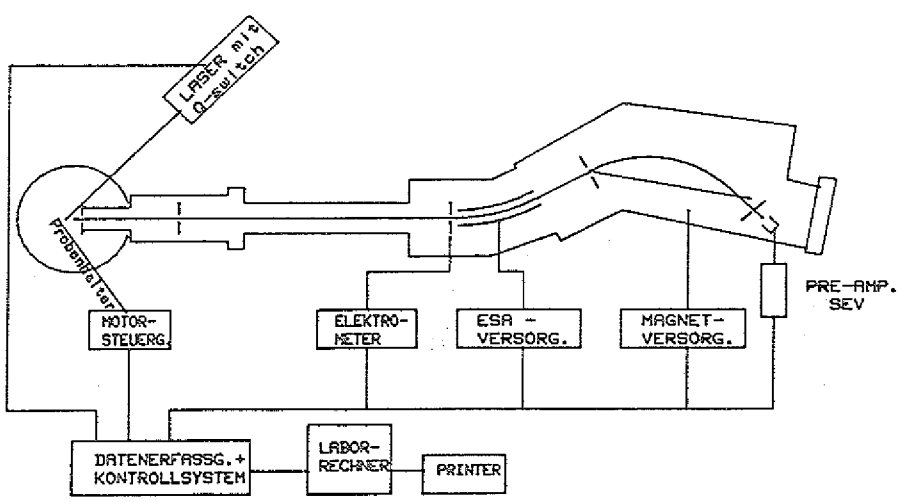


Abb.7 Prinzipbild der Rechnersteuerung des Laser-MS
Das Datenerfassungssystem (HP 3497A) ist mit DVM, Counter, Spannungsgeber und verschiedenen Relaiskarten bestückt.

3.3 Die Ionen-Optik

Von den im Abschnitt 3.1 diskutierten Möglichkeiten, höhere Ionenströme zu erreichen, erschienen die Verwendung einer Einzellinse oder einer Immersionslinse die vielversprechendsten zu sein. Mit beiden Systemen kann die Ionenstromdichte vor dem Objektspalt um einen wesentlichen Betrag erhöht werden.
Aufbau, Wirkungsweise und Berechnung von Einzellinsen sind in der Literatur ausführlich beschrieben (44-54), so daß hier auf Details verzichtet werden kann.
Die bei kontinuierlichen Ionen- und Elektronenquellen üblichen Rechenverfahren zur Auslegung von Fokussierlinsen lassen sich auf gepulste Quellen, wie eine Laserionenquelle sie darstellt, nur bedingt anwenden, da die Anfangsbedingungen schwer zu definieren sind. So ist es z.B. kaum möglich, verläßliche Angaben über die Energieverteilung der Ionen und ihre häufigste Energie zu machen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Geometrie der hier verwendeten Linse durch Analogiebetrachtungen gewonnen. Obwohl dieses Verfahren nicht exakt ist, hat es dennoch seine Berechtigung, da die experimentelle Optimierung der Linse erheblich einfacher und schneller durchzuführen ist, als die schrittweise Verbesserung eines Rechenmodells. Dazu kommt, daß die feinmechanische Fertigung kaum so perfekt sein wird, daß Optimierungsschritte überflüssig werden.
Um die vorhandene Ionenoptik möglichst wenig zu verändern, wurde eine symmetrische Einzellinse hinter der Beschleunigungsstrecke eingebaut. Bei dieser Einbaulage besteht die geringste Gefahr, daß die erste Blende der Linse schnell bedampft und so isolierende Schichten entstehen, die dann durch Aufladungseffekte die Fokussierung negativ beeinflussen können. Die vordere und hintere Blende sind dünne Linsen, die auf Erdpotential liegen und zur Feldbegrenzung dienen. Die mittlere dieser Linsen ist die eigentliche Fokussierlinse, die auf hoher Spannung (hier +6660 V) liegt (Abb. 8). Die Linsen sind als Schlitzlinsen ausgeführt und haben daher keine fokussierende Wirkung in der z-Richtung. Der feldfreie Raum hinter der Einzellinse wird von einem Abschirmrohr umschlossen, das ein Bedampfen der Keramikstäbe verhindern soll.

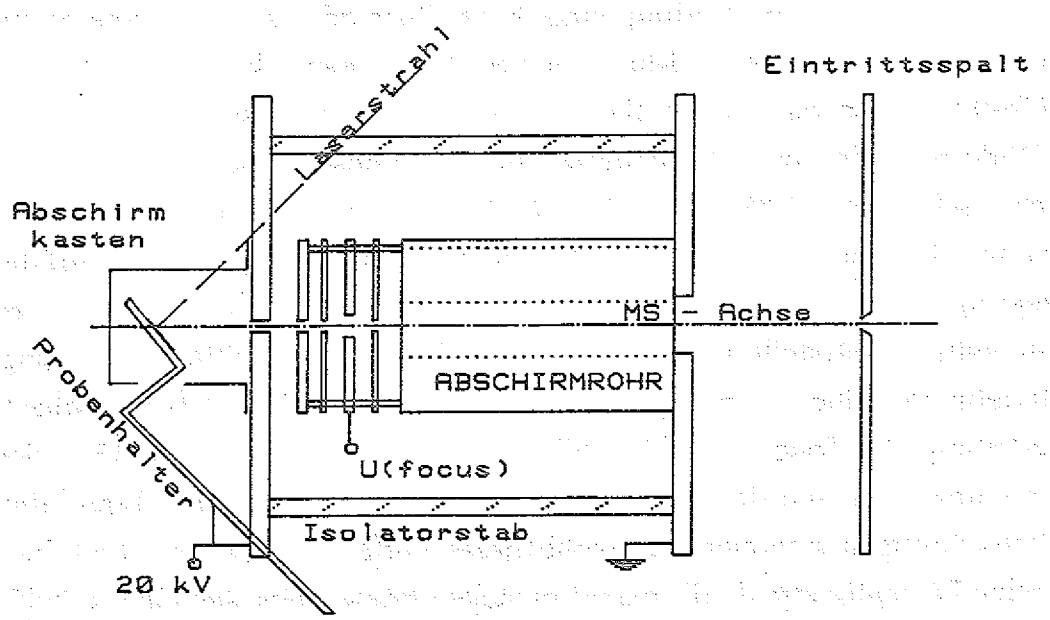
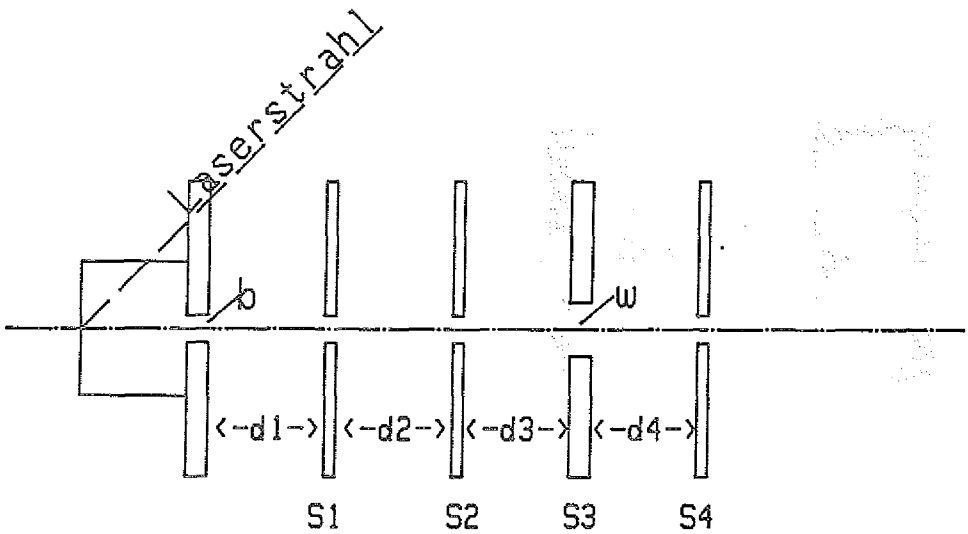


Abb. 8 Schema der Ionenquelle mit Einzellinse

Mit Hilfe des Computerprogrammes SIMION (52,53) wurde die schon seit längerem in Betrieb befindliche Einzellinsenanordnung modelliert und ihre Wirkung unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Um das grundsätzliche Verhalten der Linse anschaulich darzustellen wurde die Anfangsenergie der zu fokussierenden Ionen zu 100 eV bzw. 600 eV angenommen. Als Beschleunigungsspannung wurde sowohl der bei uns anwendbare Wert von 8.8 kV als auch der angestrebte Wert von 20 kV eingesetzt. Die Abstände der Blenden wurden in den Modellrechnungen nicht verändert; lediglich in Abb. 12 ist die Spaltweite der Mittelelektrode von 10 auf 12 mm vergrößert.



Öffnung Lochblende der Quelle	= 2	[mm]
Spaltweite S1 = S2 = S4	= 4	[mm]
Spaltweite der Mittelelektrode	= 10	[mm]
Abstand d1	= 29	[mm]
Abstand d2	= 5	[mm]
Abstand d3 = d4	= 3	[mm]

Abb. 9 Schematische Darstellung der Blenden mit den Abständen in (mm).

Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Ionenquellen sind nur näherungsweise maßstabsgetreu, da mit SIMION lediglich eine begrenzte Anzahl von Punkten dargestellt und verarbeitet werden kann. Eine hohe Genauigkeit ist hier auch gar nicht erforderlich, da die Simulationen lediglich verdeutlichen sollen, welchen Einfluß die Änderung eines bestimmten Parameters auf die Potentialverteilung und die Ionenbahnen hat.

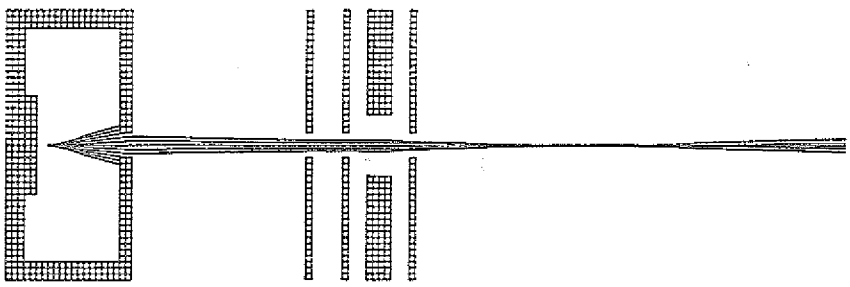


Abb. 10: Einzellinse mit Ionenbahnen.

Beschleunigungsspannung	= 8800 V
Ionenenergie	= 600 eV
Spaltbreite d. Mittelelektrode	= 10 mm

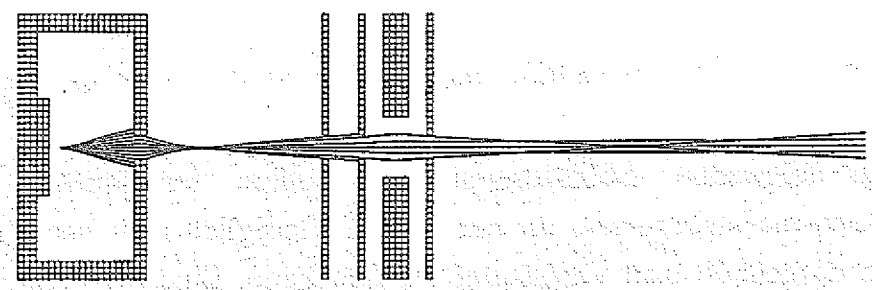


Abb. 11: Einzellinse mit Ionenbahnen.

Beschleunigungsspannung	= 8800 V
Ionenenergie	= 100 eV
Spaltbreite d. Mittelelektrode	= 10 mm

Ein Vergleich der Ionenbahnen in den Abbildungen 10 und 11 zeigt, daß mit der konstruierten Einzellinse bei der zur Zeit möglichen Beschleunigungsspannung schon eine brauchbare Fokussierung zu bewirken ist. Das gilt besonders für die Abb. 10, wo die Trajektorien für Ionen mit einer Anfangsenergie von 600 eV berechnet wurden. Ionen mit einer kleineren Anfangsenergie von 100 eV. sind dagegen mit derselben Anordnung weniger gut zu fokussieren. Die Abb. 12 unterscheidet sich von den vorhergehenden nur durch einen auf 12 mm verbreiterten Abstand der Mittelelektrode der Einzellinse. Es ist leicht zu erkennen, daß diese kleine Modifikation bereits eine erhebliche Verbesserung der Strahlführung bewirkt.

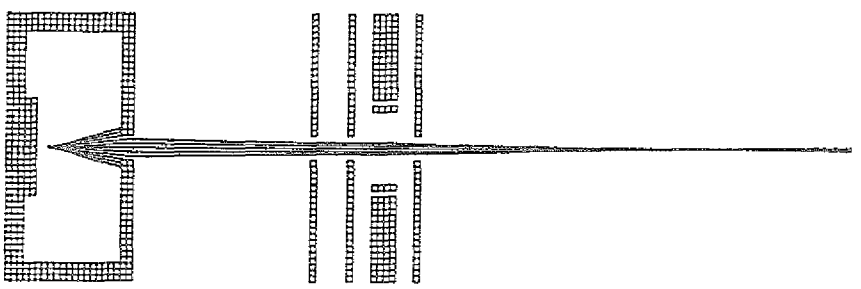


Abb. 12: Einzellinse mit Ionenbahnen.

Beschleunigungspannung	= 8800 V
Ionenenergie	= 600 eV
Spaltbreite d. Mittelelektrode	= 12 mm

Behält man die Geometrie der Einzellinse bei und erhöht die Beschleunigungsspannung auf 20 kV, so erhält man mit SIMION die Abb. 13 + 14

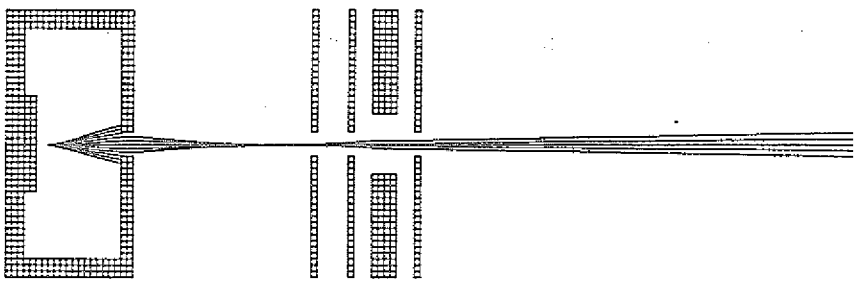


Abb. 13: Einzellinse mit Ionenbahnen

Beschleunigungsspannung	=	20000 V
Ionenenergie	=	600 eV
Spaltbreite d. Mittelelektrode	=	10 mm

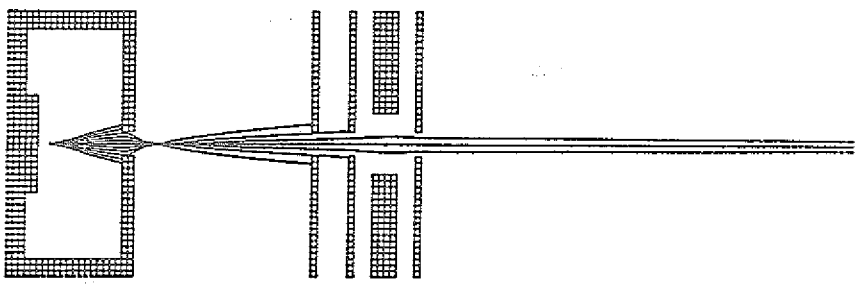


Abb. 14: Einzellinse mit Ionenbahnen.

Beschleunigungsspannung	=	20000 V
Ionenenergie	=	100 eV
Spaltbreite d. Mittelelektrode	=	10 mm

Die höhere Spannung bewirkt eine weitere Verbesserung der Strahlführung, was an dem fast parallelen Verlauf der Ionenbahnen gut zu erkennen ist.
Obwohl die mit SIMION berechneten Ionenbahnen nur Modellcharakter haben, zeigen sie doch recht deutlich, daß die angestrebte Steigerung des Ionenstroms mit einer Einzellinse erfolgversprechend ist.

Als zweite mögliche Maßnahme zur Erhöhung des Ionenstroms wird der Aufbau einer Ionenquelle mit Immersionslinse betrachtet. Dieses Konzept wurde von Dietze und Becker (10,15) an einem vergleichbaren Lasermassenspektrometer erfolgreich verwirklicht, und könnte auch auf unsere Maschine übertragen werden. Dabei muß man jedoch berücksichtigen, daß die in unserem Fall entstehenden Atomionen eine sehr viel größere Anfangsenergie besitzen als die von den obengenannten Autoren untersuchten Clusterionen. Um die Erfolgsaussichten dieses Konzepts bei unserer Maschine zu überprüfen, wurde mit SIMION eine Ionenquelle mit zylindersymmetrischer Immersionslinse simuliert. Dazu wurden folgende Abmessungen gewählt:

Durchmesser der Quellenöffnung	= 24 mm
Durchmesser der Linsenöffnung	= 40 mm
Abstand Quelle - Linse	= 17 mm

Die Beschleunigungsspannungen betragen wieder +8,8 kV bzw. 20 kV,die Immersionslinse liegt auf Erdpotential.
Betrachtet man die in Abb. 15 wiedergegebenen Trajektorien für Ionen mit einer Anfangsenergie von 600 eV, so ist unmittelbar klar, daß so hochenergetische Ionen nicht wirksam fokussiert werden können.

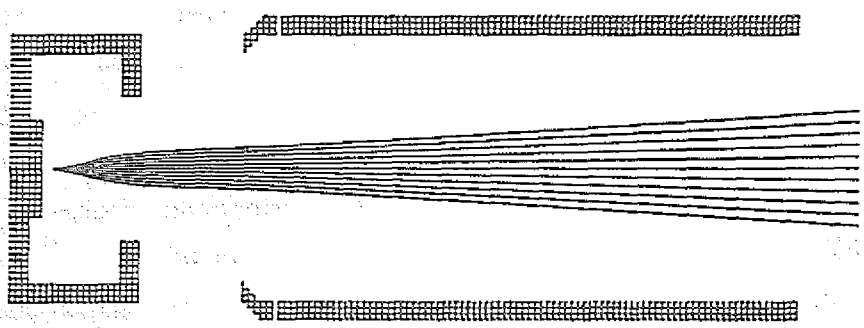


Abb. 15: Immersionslinse mit Ionenbahnen.
Beschleunigungsspannung = 8800 V
Ionenenergie = 600 eV

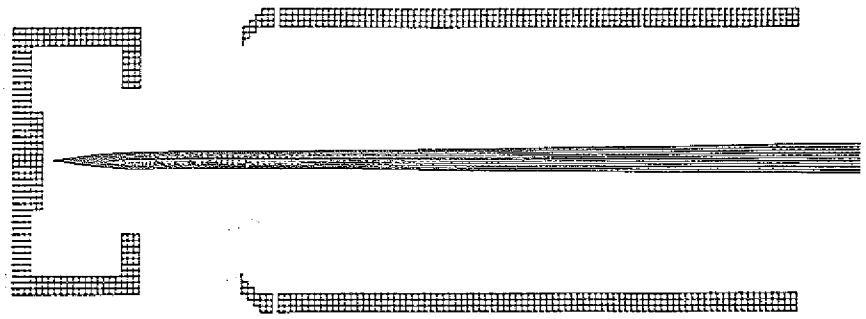


Abb. 16: Immersionlinse mit Ionenbahnen
Beschleunigungsspannung = 8800 V
Ionenenergie = 100 eV

Nimmt man, bei sonst gleichen Bedingungen eine Anfangsenergie von 100 eV an, ändert sich das Bild beträchtlich (Abb. 16). Die schwach fokussierende Wirkung der Immersionslinse reicht jetzt völlig aus, um ein annähernd paralleles Ionenbündel zu erzeugen.

An dem bisherigen Befund ändert auch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung nicht viel. Wie aus der Abb. 17 zu erkennen ist, wird das Ionenbündel mit 600 eV Anfangsenergie zwar nicht mehr so stark aufgeweitet, aber immer noch nicht gut genug fokussiert. Eine Verbesserung ergibt sich jedoch bei den Ionen mit 100 eV Anfangsenergie, wo keine Strahlverbreiterung mehr zu sehen ist. Diese Modelle zeigen sehr deutlich, daß eine Ionenquelle dieser Bauart sehr gut für Ionen mit kleiner Anfangsenergie geeignet ist, nicht aber für Ionen mit großer Anfangsenergie. Letztere werden aber immer dann gebildet, wenn Atomionen erzeugt werden müssen, wie es für eine Elementaranalyse erforderlich ist.

Um das Immersionslinienkonzept noch ausführlicher zu untersuchen, wurde eine größere Zahl von Quellenkonfigurationen durch Änderung verschiedener Parameter, wie z. B. Linsenabstand von der Quelle, Entstehungsort der Ionen, Weite der Linsenöffnung u.a., modelliert. Als einzige erfolgversprechende Änderung stellte sich schließlich eine Verengung der Quellenöffnung heraus. Durch sorgfältige Abstimmung von Quellenöffnung und Linsenabstand kann dann ebenfalls eine annehmbare Fokussierung erreicht werden (Abb. 19) Durch die kleine Öffnung der Quelle wird aber auch der Ionenstrom reduziert und man verliert wieder die Vorteile, die eine Immersionslinse bei niederenergetischen Ionen zweifellos hat.

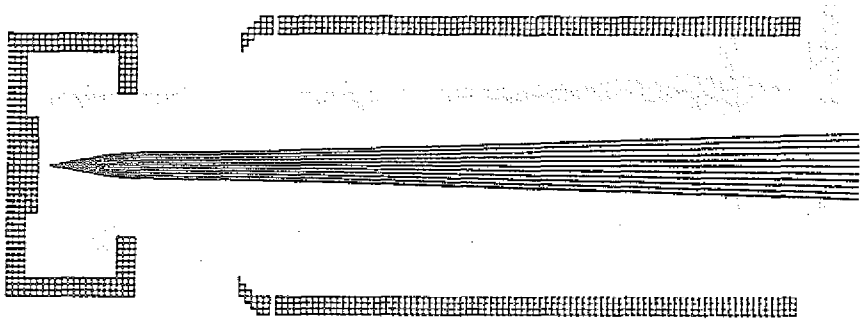


Abb. 17: Immersionslinse mit Ionenbahnen.
Beschleunigungspannung = 20000 V
Ionenenergie = 600 eV

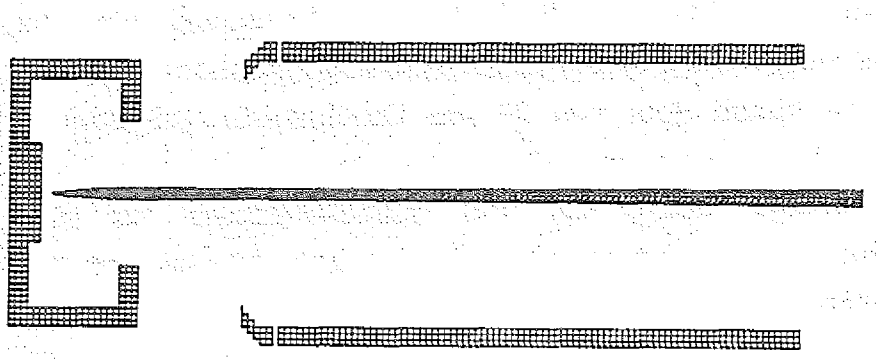


Abb.18: Immersionslinse mit Ionenbahnen.
Beschleunigungsspannung = 20000 V
Ionenenergie = 100 eV

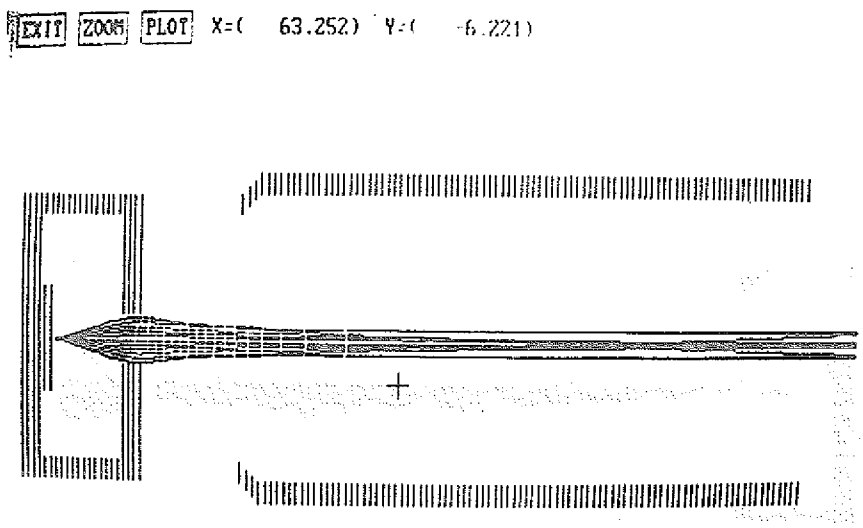


Abb. 19: Immersionslinse mit Ionenbahnen.

Beschleunigungsspannung	=	8800 V
Ionenenergie	=	600 eV
Öffnung der Lochblende	=	8 mm

Vom praktischen Aufbau einer Ionenquelle mit Immersionslinse, wurde bisher Abstand genommen. Sieht man einmal von den ungewissen optischen Eigenschaften ab, so liegen die Gründe vor allem in den nur schwer zu lösenden Problemen der mechanischen Konstruktion. Bei der bestehenden Ionenquelle wird der auf 7,2 mm Durchmesser aufgeweitete Laserstrahl mittels einer plankonvexen Linse mit 50 mm Brennweite zu einem Spot von 20 µm Durchmesser gebündelt. Die äußeren Abmessungen der Linsenfassung (28 mm Durchmesser) lassen es bei der gegebenen Brennweite jedoch nicht zu, die Immersionslinse so nahe an den Ionenentstehungsort zu bringen, wie es für eine gute Fokussierung des Ionenstrahls notwendig wäre.

Optimierung der Laseroptik

Es liegt natürlich nahe, eine Sammellinse mit kleinerem Durchmesser und/oder größerer Brennweite zu verwenden. Dabei muß man aber berücksichtigen, daß bei einer kleineren Linse die optische Justierung schwieriger wird und unter Umständen

thermische Probleme zu erwarten sind. Eine untere Grenze des Linsendurchmessers ist zudem durch die Aufweitung des Laserstrahls gegeben. Diese ist notwendig, um das optische System vor der Einwirkung der hohen Pulsenergien zu schützen, was sonst zur Zerstörung der Umlenkspiegel führen könnte. Weiterhin besteht zwischen der Strahlaufweitung und dem erreichbaren Spotdurchmesser eine umgekehrte Proportionalität, so daß es auch hier gilt, den bestmöglichen Kompromiß zu finden.
Verwendet man eine Linse mit längerer Brennweite und behält den Vergrößerungsfaktor des Beam Expanders bei, dann ergibt sich ein größerer Spotdurchmesser (41,13) und die Energiedichte auf der Probe sinkt. Durch Erhöhung der Laserenergie kann man diesen Effekt zwar kompensieren, durch den größeren Spot wird aber dann erheblich mehr Material verdampft, wodurch z.B. die Quelle schneller verschmutzt. Weitere Folgen des größeren Spotdurchmessers sind eine schlechtere laterale Auflösung und eine höhere Fahrgeschwindigkeit des Manipulators und damit eine höhere mechanische Belastung. Durch größere Strahlaufweitung kann man zwar wieder zu einem kleineren Spotdurchmesser kommen, doch sind dieser Maßnahme durch die Dimensionen der Lichtoptik Grenzen gesetzt.
Die übrigen notwendigen Schritte zur Ausrüstung der vorhandenen Ionequelle mit einer Immersionslinse sind ähnlich komplex. Sie betreffen vor allem das Probenbeobachtungssystem und den Probenmanipulator. Abb. 20 zeigt, wie eine mögliche Version aussehen könnte.

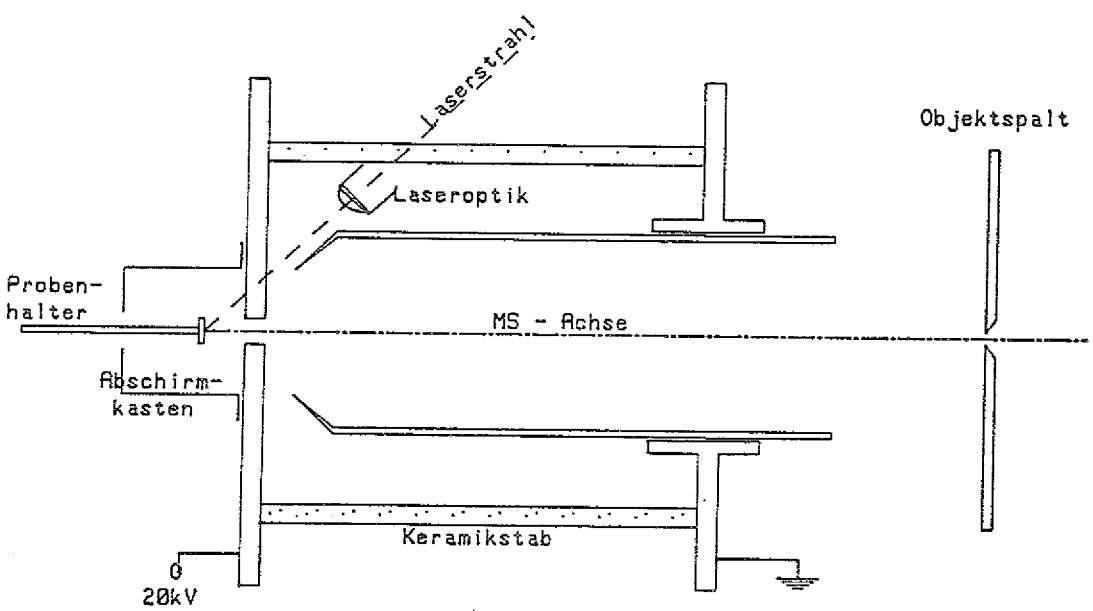


Abb. 20: Schema der Immersionslinse

3.4 Betriebserfahrungen mit dem Laser-Massenspektrometer

3.4.1 Meßergebnisse mit einem 100 Hz Laser

Die in diesem Abschnitt berichteten Ergebnisse wurden mit der vorher beschriebenen Ionenquelle mit Einzellinse erzielt. Die Spaltweite der Fokussierlinse und der Abstand der Blenden konnten in wenigen Schritten so weit optimiert werden, daß auf der Eintrittsblende vor dem elektrostatischen Analysator mehr als 10 - fach höhere Ionenströme gemessen wurden als vorher. Die Spannungen an der Ionenquelle wurden dabei auf folgende Werte eingestellt.

Hochspannung an der Probe	= 8850 V
Hochspannung am Kasten	= 8605 V
Spannung an der Einzellinse	= 6666 V

Die verwendete Pulsenergie des Lasers betrug 3 - 4 mJ. Die meisten Ionenstrommessungen wurden bei einer Wiederholfrequenz von 40 Hz durchgeführt. Dieser Wert stellt bei unserem System einen günstigen Kompromiß in Bezug auf die Verstellgeschwindigkeit des Manipulators und des Überlappungsgrades der Krater dar. Bei Messungen an verschiedenen Metallen und Nichtleitern wurden nun auf der Blende vor dem elektrostatischen Analysator Ströme von $I = 1 - 3 * 10^{-11}$ [A] gemessen. Die Höhe der Ströme ist im wesentlichen von der Wiederholfrequenz des Lasers abhängig, da die pro Schuß erzeugte Ladungsmenge weitgehend materialunabhängig ist.
Für Tantal wurden folgende Meßwerte erhalten:

1. Totalionenstrom auf der ESA-Blende, (Elektrometer 1, Abb. 21) : $2{,}2 * 10^{-11}$ A

2. Totalionenstrom auf der ESA-Blende, aber Strahl auf Spalt fokussiert : $1{,}2 * 10^{-11}$ A

3. Ionenstrom auf Faraday, bei Bedingung 2 : $2{,}0 * 10^{-13}$ A

4. Ladungsmenge pro Schuß (Faraday) : $5{,}0 * 10^{-15}$ C (+-3 %)

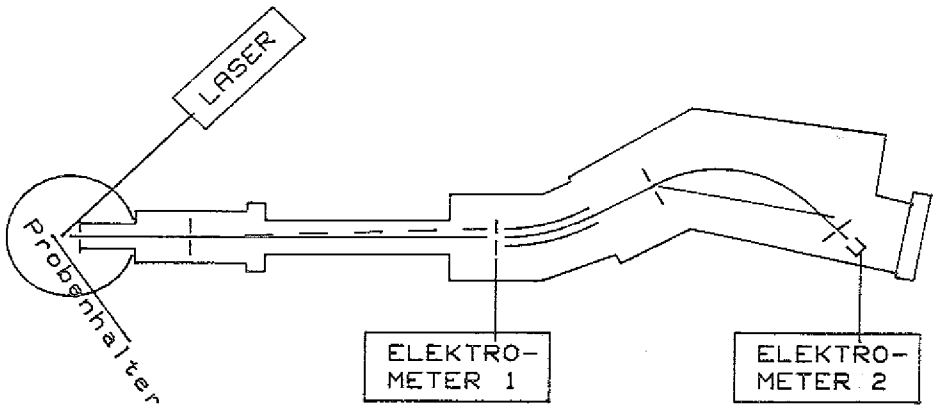


Abb. 21 Lage der Meßorte für den Totalionenstrom. Durch Schwenken der Ionenquelle kann der Ionenstrahl entweder vollständig auf die ESA-Blende (...) oder auf den Spalt (—) gelenkt werden.

Für vergleichende Messungen wurden Ta und Al_2O_3 als Modellsubstanzen gewählt. Da Tantal zwei stabile Isotope besitzt von denen das kleinere mit der Massenzahl 180 mit 120 ppm vorliegt, eignet es sich sowohl für Messungen der Transmission, als auch für die Bestimmung der Nachweisgrenze. Aluminiumoxid hatte sich schon bei ersten Untersuchungen als gut geeignetes Testmaterial für den Laserbeschuß herausgestellt. Es liefert bei kleiner Abtragungsrate stabile Ströme und kann über längere Zeit hohen Pulsfrequenzen ausgesetzt werden ohne zerstört zu werden. Besonders wichtig an diesem Material sind jedoch seine keramischen Eigenschaften und die Möglichkeit aus seiner stöchiometrischen Zusammensetzung auf Empfindlichkeitsfaktoren schließen zu können. Da die Absicht der Untersuchungen darin lag, die Realisierbarkeit eines Lasermassenspektrometers mit den erwähnten Spezifikationen auf der Grundlage einer MAT-SM1B-Maschine zu prüfen, wurde ausschließlich dieses Ziel systematisch verfolgt. Wegen dieses pragmatischen Verfahrens, wurde der Erfolg einzelner Entwicklungsschritte lediglich durch Testmessungen überprüft und nicht zum Gegenstand einer wissenschaftlichen Studie gemacht.

Um den Einfluß der Pulsfrequenz des Lasers auf den Ionenstrom festzustellen, wurde diese Abhängigkeit für verschiedene Materialien gemessen. Die Abb. 22 zeigt eine für Al_2O_3 erhaltene Meßkurve, deren linearer Verlauf für die meisten untersuchten Materialen typisch ist.

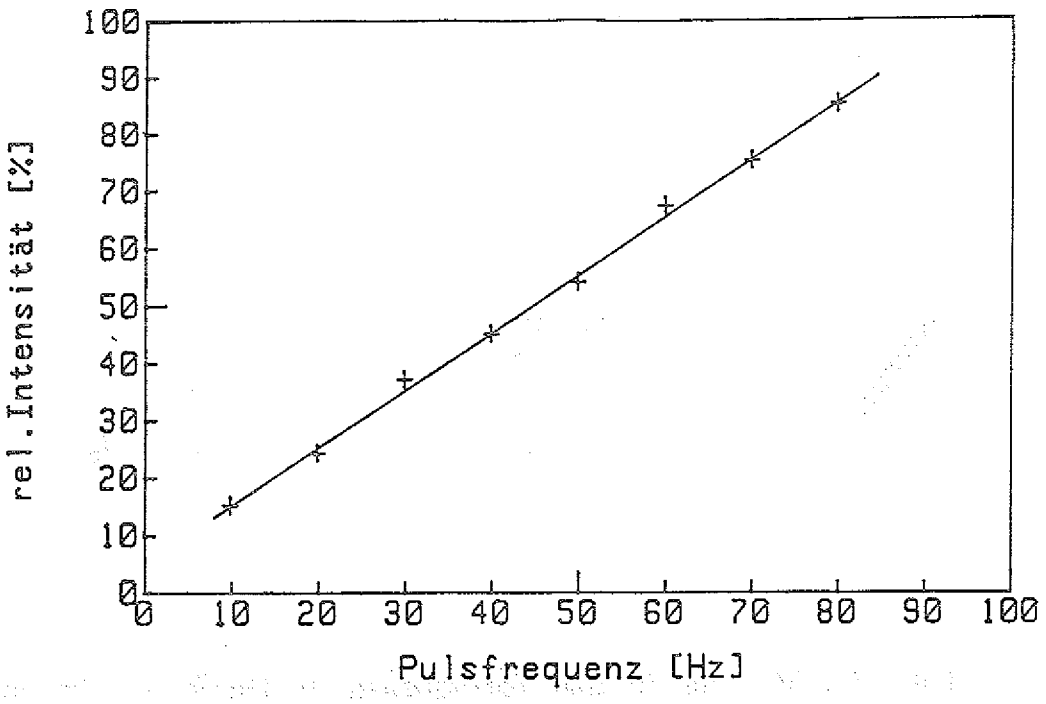


Abb. 22 Totalionenstrom von Al_2O_3 vor dem ESA gemessen bei einer Pulsenergie von 2mJ als Funktion der Pulsfrequenz.

Abweichendes Verhalten zeigen Stoffe wie $(BN)_x$ und $CaCO_3$ (Calcit), die auch sonst wegen ihrer mechanischen und optischen Eigenschaften in der Lasermassenspektrometrie problematisch sind. Der lineare Zusammenhang zwischen der Wiederholfrequenz des Lasers und der gemessenen Intensität zeigt jedenfalls deutlich, daß die Verwendungen höherer Frequenzen eine sinnvolle Maßnahme sein kann, um größere Ionenströme zu erreichen. Die Höhe der Frequenz kann durch die thermische Belastbarkeit der Probe oder die Verstellgeschwindigkeit des Manipulators begrenzt werden. Eine Frequenz von 1000 Hz erfordert - nicht-überlappende Krater vorausgesetzt - z.B. eine Fahrgeschwindigkeit von 50 [mm/sec]. Das führt bei Translationsbewegungen zu starken mechanischen Belastungen und würde deshalb einen rotierenden Probenhalter notwendig machen, der aber dann schwieriger zu kühlen wäre.

Der im Abschnitt 3.2 diskutierte Zusammenhang zwischen Pulsenergie und Ionenstrom wurde im Experiment bestätigt. Wie die Abb. 23 zeigt steigt der Ionenstrom mit zunehmender Laserenergie zunächst steil an. Ist der maximale Ionisationsgrad in der Plasmawolke erreicht, so können durch weitere Energiezufuhr nur noch höhere Ladungszustände angeregt werden. Wegen der Kürze des Laserpulses und der Wechselwirkung der Teilchen während der Plasmaexpansion ist deren Beitrag zum Totalionenstrom gering, die Kurve flacht daher ab.

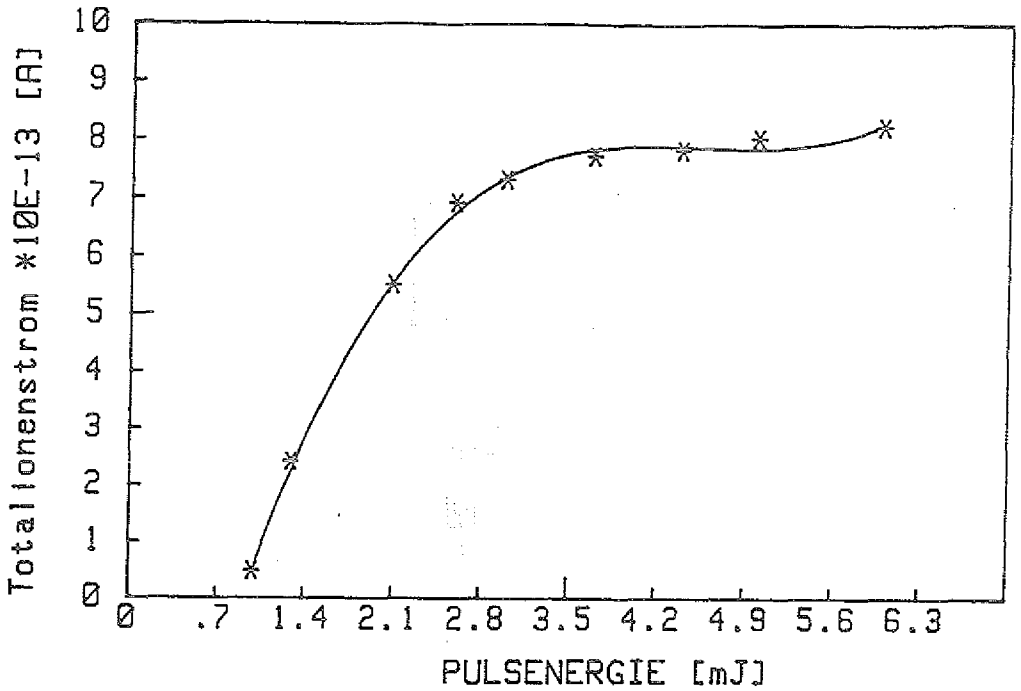


Abb. 23 Totalionenstrom von Al_2O_3 vor dem Analysator in Abhängigkeit von der Pulsenergie des Lasers bei 20 Hz Repetitionsrate.

Analytisch aussagekräftige Messungen sollte man folglich nur im ansteigenden Kurvenbereich, von 2 bis etwa 4 mJ durchführen, da man nur dort mit einer reproduzierbaren Ladungsverteilung rechnen kann. Wie mit Fotoplatten registrierte Spektren belegen, findet man in diesem Gebiet zu 90-95 % einfach positiv geladene Ionen. Der Engiebereich unterhalb von 2 mJ ist zu vermeiden, weil dort mit der Bildung von Molekül- und Clusterionen gerechnet werden muß.
Um die Möglichkeiten eines Lasermassenspektrometers zur quantitativen Analyse besser einschätzen zu können, wurden verschiedene Materialien im Hinblick auf Isotopenverhältnisse und Stöchiometrie untersucht.
Die in den Abb. 24a-24d als Balkendiagramm dargestellten Massenspektren enthalten sowohl die aus Isotopenverhältnis und Stöchiometrie - unter der Annahme gleicher Empfindlichkeit - berechenbaren als auch die gemessenen Peakhöhen. Letztere sind in den Diagrammen als gefüllte Balken dargestellt.

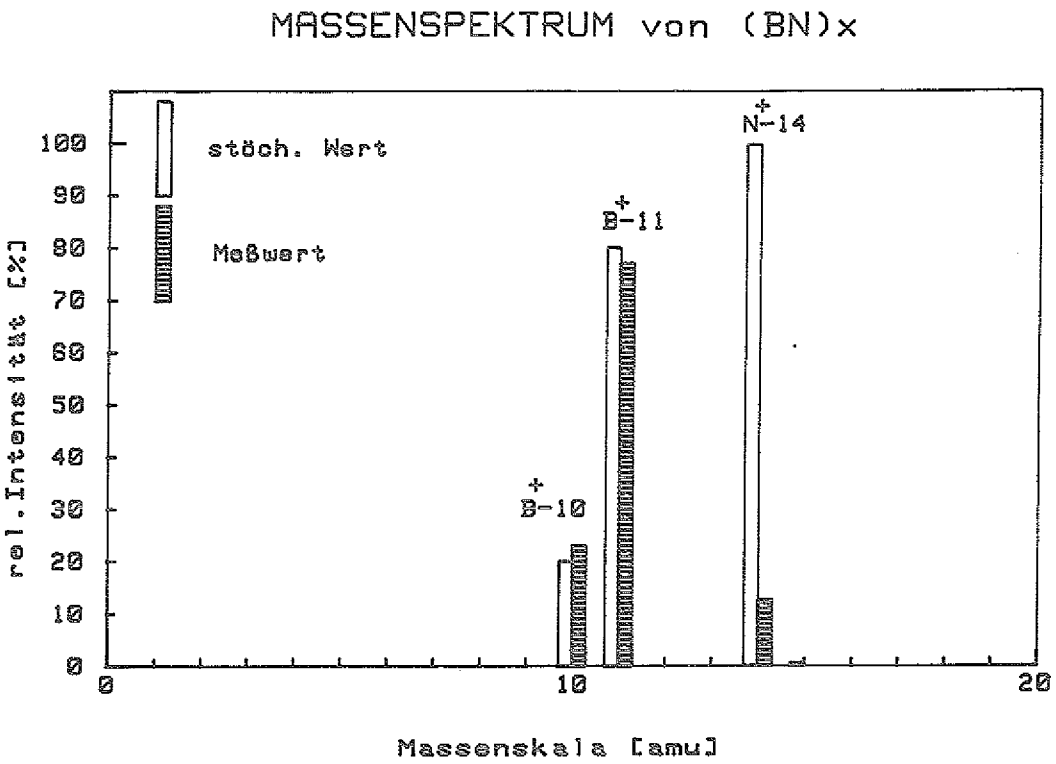


Abb. 24 a Stöchiometrische und bei Laserionisation gemessene Intensitäten der Atomionen von Bornitrid $(BN)_x$.

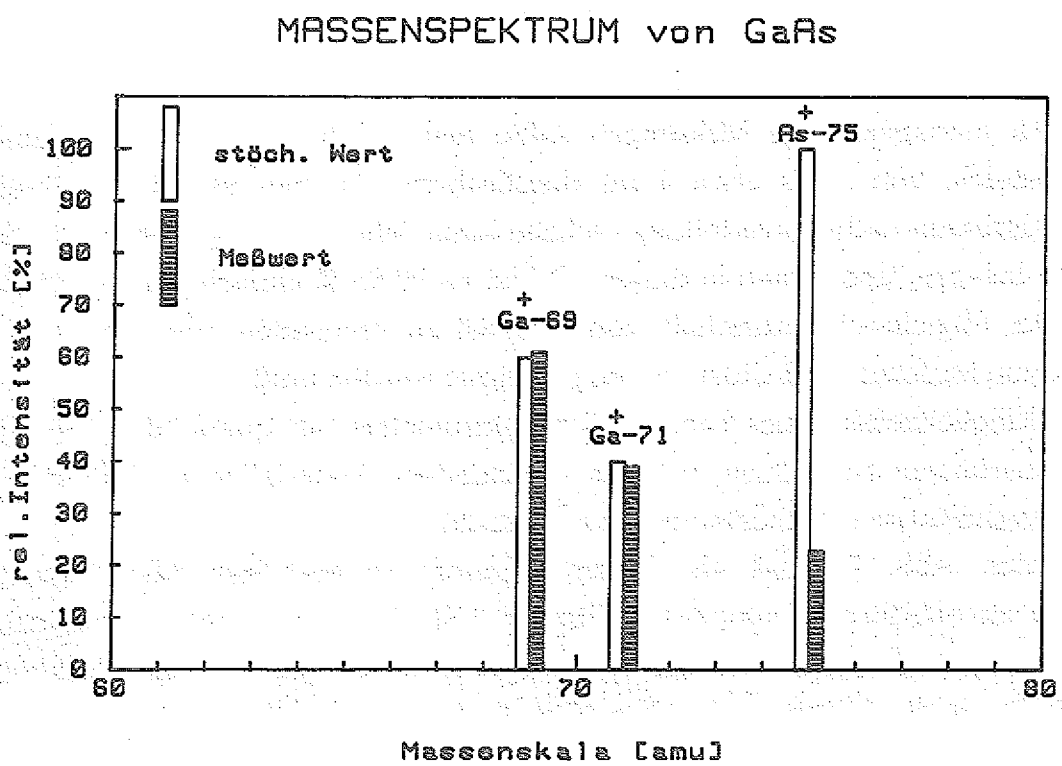


Abb. 24 b Stöchiometrische und bei Laserionisation gemessene Intensitäten der Atomionen von Galliumarsenid GaAs.

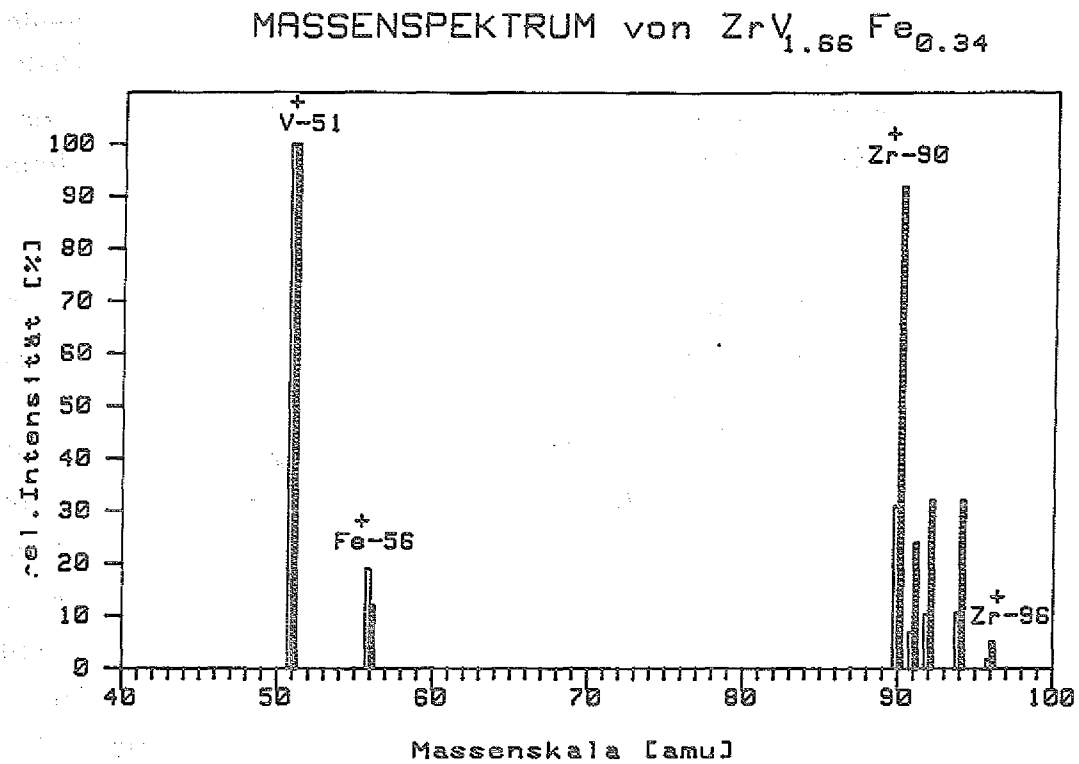


Abb. 24 c Stöchiometrische und bei Laserionisation gemessene Intensitäten der Atomionen von $Zr(V_{0,83}\ Fe_{0,17})2$.

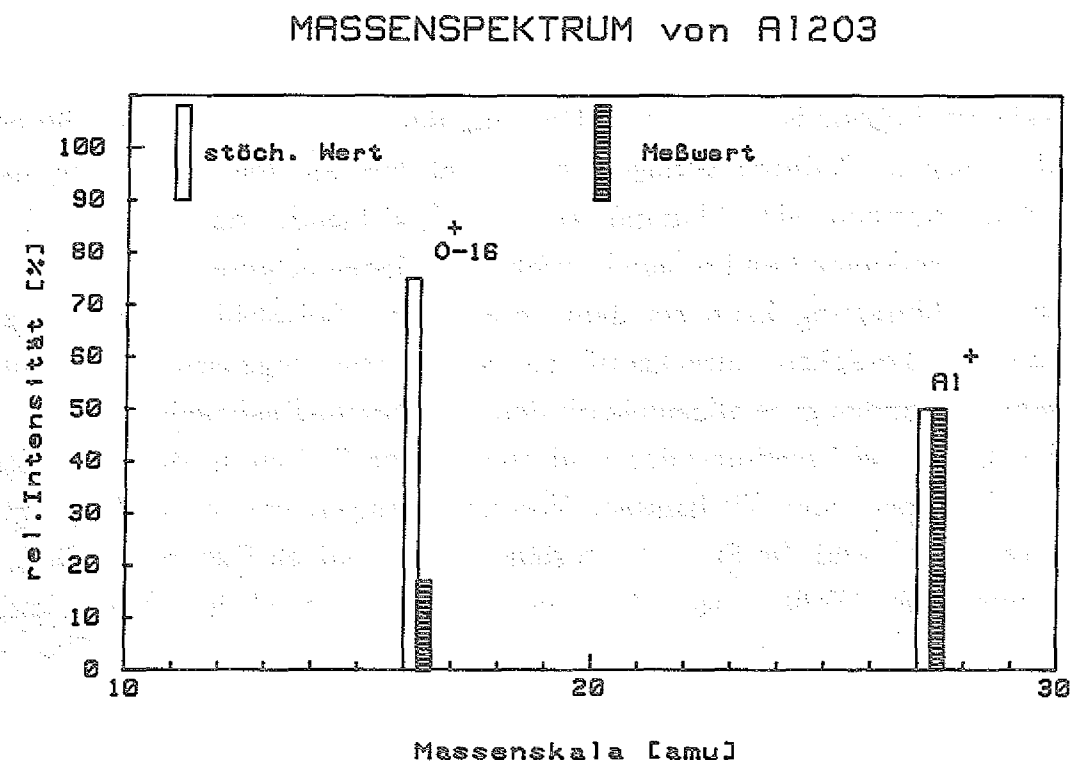


Abb. 24 d Stöchiometrische und bei Laserionisation gemessene Intensitäten der Atomionen aus Aluminiumoxid, Al_2O_3.

Vergleicht man zunächst nur die Isotopenverhältnisse der einzelnen Elemente, so ist zu erkennen, daß diese annähernd richtig wiedergegeben werden. Auffallend ist jedoch die Diskriminierung der schwereren Iostope gegenüber den leichteren, wobei der Effekt mit steigender Masse kleiner zu werden scheint. Besonders deutlich ist dieser Effekt beim Bor zu sehen, aber auch bei den Gallium- und Zirkonisotopen gut zu erkennen.
Die Kenntnis der Herkunft, Größe und Richtung dieses Effekts ist für die quantitative Auswertung eines Spektrums von großer Bedeutung, liegt aber außerhalb des Rahmens dieser Studie.
Ein Vergleich der aus der Stöchiometrie der Verbindungen abgeleiteten mit den gemessenen Spektren demonstriert klar die Notwendigkeit eingehender Untersuchungen zur Bestimmung von Empfindlichkeitsfaktoren. Solche Messungen können allerdings mit Schwierigkeiten verbunden sein, da sich manche Proben während der Analyse verändern. Beim Bornitrid z.B. wird nur zu Beginn des Laserbeschusses ein stabiles B/N-Verhältnis gemessen. Wird der zu analysierende Probenbereich mehrfach abgerastert, erhält man stark schwankende B/N-Verhältnisse, über deren Ursache nur spekuliert werden kann. Möglicherweise tritt eine Redeposition von Bor ein, worauf die Schwarzfärbung des beschossenen Probenbereichs hindeutet. Unabhängig von ihren Ursachen, macht eine nicht-reproduzierbar zu messende Stöchiometrie eine quantitative Analyse nahezu unmöglich.

Ein weiteres Problem ist die starke Abtragung der Bornitridoberfläche während des Laserbeschusses. Dadurch verlagert sich nicht nur die Ionisationszone, es wird außerdem ziemlich viel Material auf der Lochblende deponiert, was deren Querschnitt verkleinert und so den Durchtritt der Ionen behindert.
Die starke Abtragung kann bei dem verwendeten Bornitrid auf dessen geringe mechanische Festigkeit zurückzuführen sein - eine Eigenschaft, die aus den erwähnten Gründen ganz allgemein für den Laserbeschuß nachteilig ist.
Ungünstig für die Laserionisation sind auch solche Proben, in die der Laserstrahl tiefer eindringen kann. Vorhandene Verunreinigungen werden dann in größerer Tiefe verdampft und die Probe kann schon nach wenigen Pulsen zerfallen. Durch Änderung der Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichts kann man die Absorptionsbedingungen jedoch so wählen, daß diese Probleme überwunden werden.

Die für eine reproduzierbare Elementaranalyse notwendigen konstanten Ionisierungsbedingungen werden aber noch von anderen Faktoren negativ beeinflußt.

Für Analysen, die bis in den Spurenbereich gehen, ist eine große Zahl von Laserpulsen notwendig, durch die nicht nur Ionen, sondern in der Mehrzahl Neutralteilchen erzeugt werden. Der den Probenhalter umgebende Kasten verhindert zwar weitgehend das Bedampfen des Innenraumes der Ionenquelle. Dagegen kann die Laseroptik nicht geschützt werden, da der Strahlengang frei bleiben muß.
Als Folge davon beschlägt das Schutzglas vor der Sammellinse zunehmend. Damit nimmt die Intensität des Laserstrahls ab.
Wie die Experimente zeigen, ist dieser Effekt vom Material abhängig und kaum zu quantifizieren. Eine ausführlichere Diskussion dieses Befundes erfolgt im Abschnitt über die Experimente mit einem Laser größerer Wiederholrate.

Ein weiteres Problem entsteht bei Bulkanalysen dadurch , daß ein begrenzter Probenbereich Schicht für Schicht abgerastert wird und sich dabei die Ionisierungszone immer weiter vom ursprünglichen Ort entfernt. War die Probenoberfläche zunächst im Brennpunkt des Laserstrahls, so ist sie nach dem Abtragen einiger Schichten in einem Gebiet, wo der Durchmesser des Laserspots größer und seine Energiedichte kleiner ist. Um diesen Effekt einschätzen zu können, wurden verschiedene Proben mit Hilfe des Manipulators in der Richtung des Laserstrahl verschoben, und der Ionenstrom als Funktion des Abstandes vom Brennpunkt gemessen. Als Brennpunkt des Laserstrahls wurde dabei die Manipulatorablesung angenommen, bei der das Bild der Plasmawolke auf dem Bildschirm bei kleinstem Durchmesser die größte Helligkeit hatte. (Hmax. in den Abb. 25+26) Als Ergebnis erhält man typische M-Profile, wie sie auch von anderen Autoren gefunden wurden (13,26). Die Profile in den Abb. 25 + 26 wurden an Al_2O_3 bei einer Pulsrate von 40 Hz und einer nominellen Pulsenergie von 4 mJ gemessen.

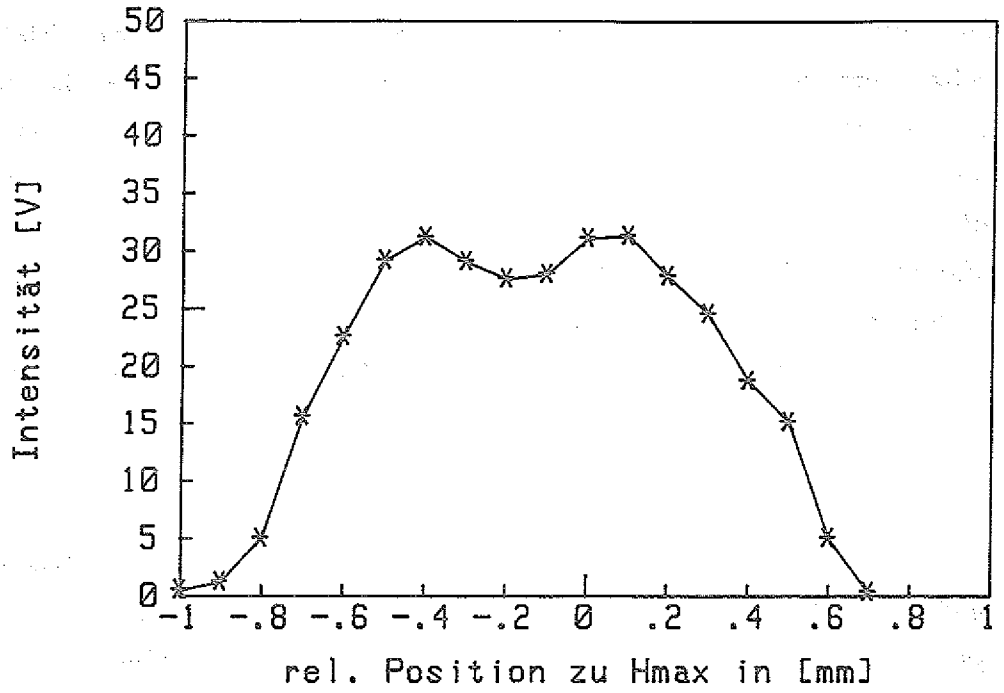


Abb. 25 Intensität von Al+ als Fragmention aus Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Position der Probe, relativ zum Brennpunkt des Laserstrahls.

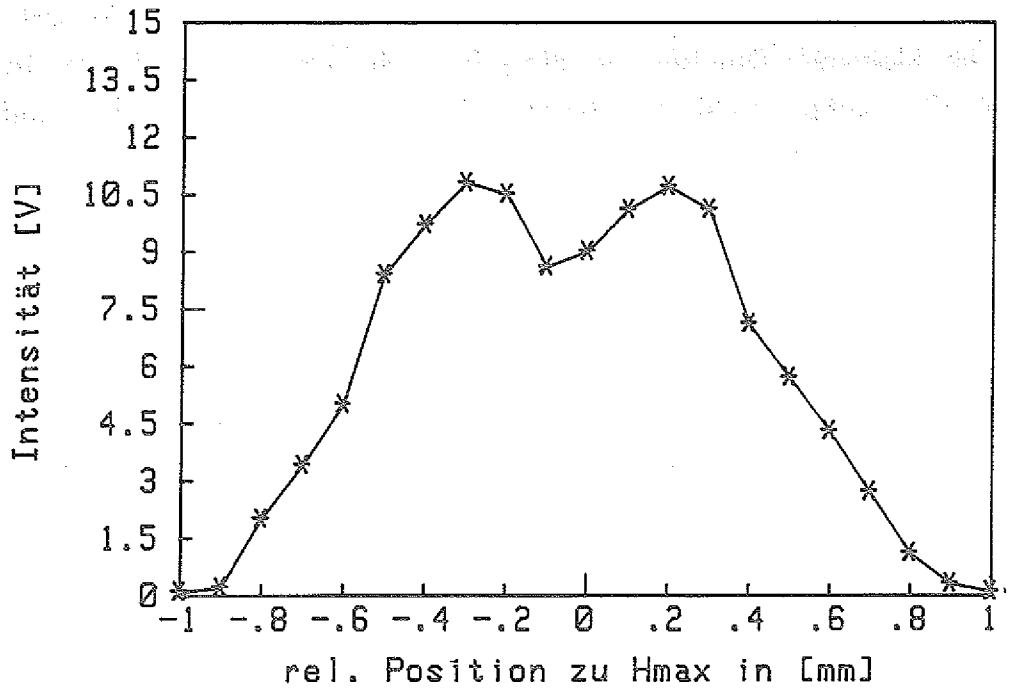


Abb 26. Intensität von $(0\text{-}16)^+$ als Fragmention aus Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Position der Probe, relativ zum Brennpunkt des Laserstrahls

Aus der Skalierung der X-Achse geht hervor, daß die Profile bei der eingestellten Energie eine recht große Breite haben, was in der Praxis bedeutet, daß man die Probe ohne größeren Verlust an Ionenstrom fast 1 mm tief abrastern kann, ohne sie nachführen zu müssen. Dieser Befund gilt zunächst natürlich nur für solche Proben, bei denen der Materialabtrag durch den Laserbeschuß ähnlich wie beim Al_2O_3 verläuft.

Eine wirklich befriedigende Begründung für das Tal des M-Profils wurde bisher noch nicht gegeben; der in der Literatur (26) vermutete Einfluß des Objektspalts erscheint zumindest zweifelhaft. Eine plausible Erklärung bietet sich jedoch an, wenn man den Verlauf der Energiedichte im Laserstrahl näher betrachtet.
(Abb. 27)

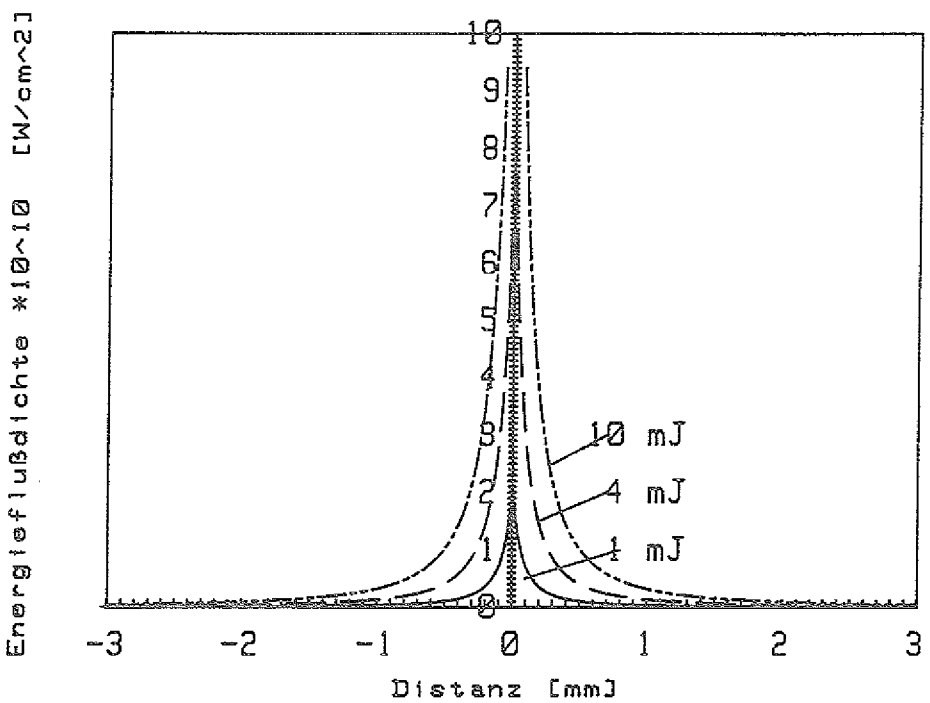


Abb. 27 Verlauf der Energiedichte im Laserstrahl ,relativ zum Abstand vom Brennpunkt.

In der Abbildung 27 sind für verschiedene Pulsenergien die Energiedichten im Laserstrahl als Funktion des Abstandes vom Brennpunkt aufgetragen. Die Energiedichte ist im Achsenschnittpunkt am größten und bezieht sich auf einen berechneten Spotdurchmesser von 20 µm. Da dieser mit zunehmender Entfernung vom Brennpunkt wächst, sinkt folglich die Energiedichte entsprechend ab. Bewegt man nun eine plane Probe längs der X-Achse in dem fokussierten Laserstrahl, dann erreicht man z.B. bei - 1mm eine Zone, wo die Energiedichte ausreicht um einfach

positive Ionen zu bilden. Bei weiterem Fortschreiten entlang der Achse wird - ausreichend hohe Pulsenergie vorausgesetzt - im Bereich des Brennpunkts ein Gebiet erreicht, wo zusätzlich zwei- oder mehrfach geladene Ionen entstehen können.

Diese gehen dem Strahl der einfach geladenen Ionen natürlich verloren, und die abnehmende Intensität wird als Tal des M-Profils sichtbar. Rückt die Probe nun aus dem Bereich des Brennpunkts heraus, dann nimmt der Anteil der mehrfach geladenen Ionen ab und der Anteil der einfach geladenen wieder zu. Wegen des symmetrischen Strahls muß daher auch das M-Profil symmetrisch sein. Liegt die eingestrahlte Laserenergie unterhalb eines bestimmten Wertes, sollten nach diesem Modell keine M-Profile mehr beobachtet werden, was in der bekannten Literatur auch berichtet wird. Die Richtigkeit des Modells könnte auch noch dadurch überprüft werden, indem das Verhältnis von einfach zu zweifach geladenen Ionen sowohl auf einer Spitze als auch im Tal des M-Profils gemessen wird.

3.4.2 Meßergebnisse mit einem 1000 Hz Laser

Will man zu kürzeren Analysenzeiten kommen, dann ist der Einsatz eines Lasers mit hoher Wiederholfrequenz eine sinnvolle Lösung. Wegen der schnelleren Pulsfolge können in der Zeiteinheit entsprechend öfter Ladungen produziert werden, was zu einem größeren mittleren Ionenstrom am Detektor führt.
Durch den im zeitlichen Mittel erheblich größeren Energiefluß wird eine Probe nun aber sehr viel schneller erhitzt als vorher.
Messungen an metallischen Proben zeigten, daß bei einer Frequenz von 800 Pulsen pro Sekunde schon nach wenigen Minuten Temperaturen von 600-900°C erreicht werden. Diese eher zu niedrig gemessenen Temperaturen, sind für einige Materialien natürlich viel zu hoch, so daß eine Probenkühlung unumgänglich wird. Keramische Materialien dürften diesbezüglich weniger Probleme bereiten, da sie sich ja gerade durch hohe thermische Belastbarkeit auszeichnen. Sichere Aussagen lassen sich aber auch hier nur durch systematische Messungen gewinnen.
Bei Experimenten mit einem 'schnellen' Laser konnte die Auswirkung der schon vorher erwähnten Bedampfung des Schutzglases der Laseroptik deutlich demonstriert werden.

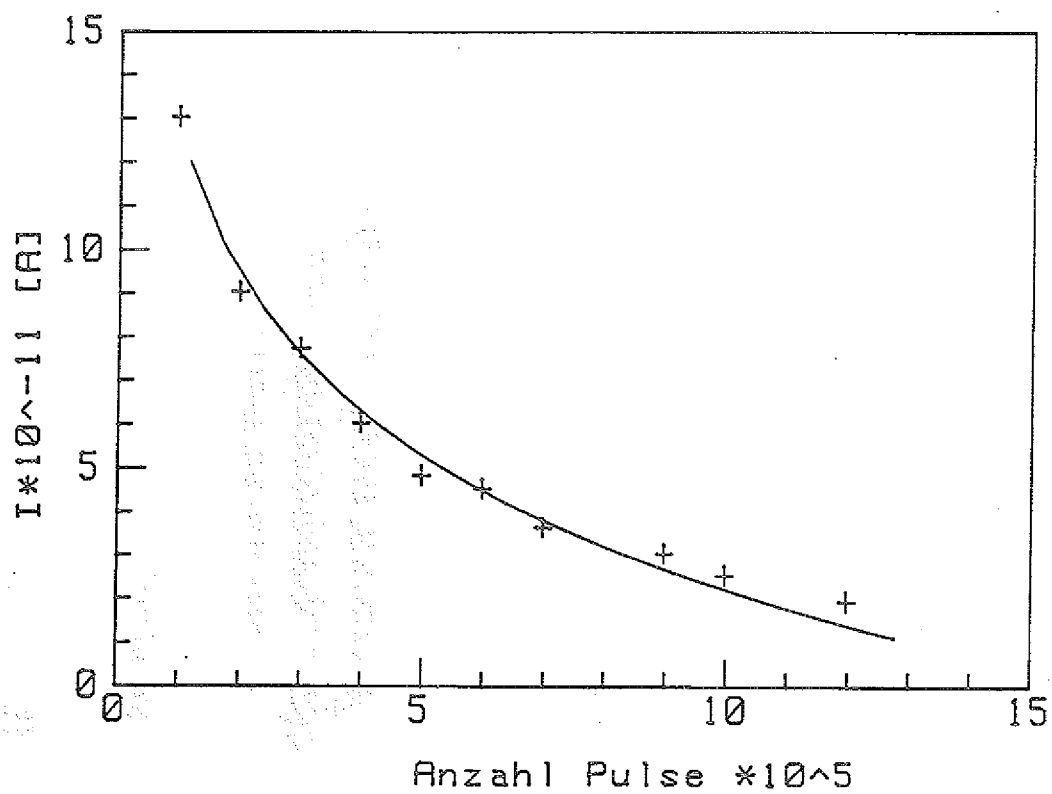


Abb. 28 Abnahme des mittleren Totalionenstroms in Abhängigkeit von der Anzahl der abgegebenen Laserpulse (f= 700 Hz) und der damit zunehmenden Bedampfung des Schutzglases

Die in Abb. 28 dargestellte Kurve wurde im Verlauf von Testmessungen an einer Silberprobe mit 1 % Platin aufgenommen. Bei diesem Gehalt liegen die Platinisotope in meßtechnisch günstigen Konzentrationen vor, z.B. Pt-190 mit 1ppm oder Pt-192 mit 79 ppm. Wegen der guten Löslichkeit von Platin in Silber kann außerdem mit einer weitgehend homogenen Verteilung gerechnet werden. Wie die Abbildung zeigt, fällt der auf der Blende vor dem elektrostatischen Analysator gemessene Totalionenstrom während der Messung stark ab.

Bliebe der anfängliche Ionenstrom von $I = 1.3*10^{-10}$ A über 10^6 Laserpulse konstant, könnte man auf der Fotoplatte mit einer auswertbaren Linie für das Pt-190 Isotop, das hier mit 1 ppm vorliegt, rechnen. Wegen der Bedampfung des Schutzglases vermindert sich die Gesamtmenge der registrierten Ionen jedoch auf etwa 30 % . Diese Anzahl reicht nicht einmal für eine sichtbare Linie aus. In Abb. 29 sind die bei der erwähnten Silberprobe gemessenen Intensitäten für die Platinisotope in einem Balkendiagram dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die bei elektrischer Registrierung erhaltenen Intensitäten eingezeichnet. Berücksichtigt man, daß der Platingehalt der Probe nur bei 1 % liegt, so kann man die Meßwerte durchaus als vergleichbar ansehen. Anzumerken ist aber, daß für die Meßwerte der Fotoplatte mehr als eine Stunde Belichtungszeit benötigt wurde , während ihre elektrische Registrierung nur wenige Minuten beanspruchte.

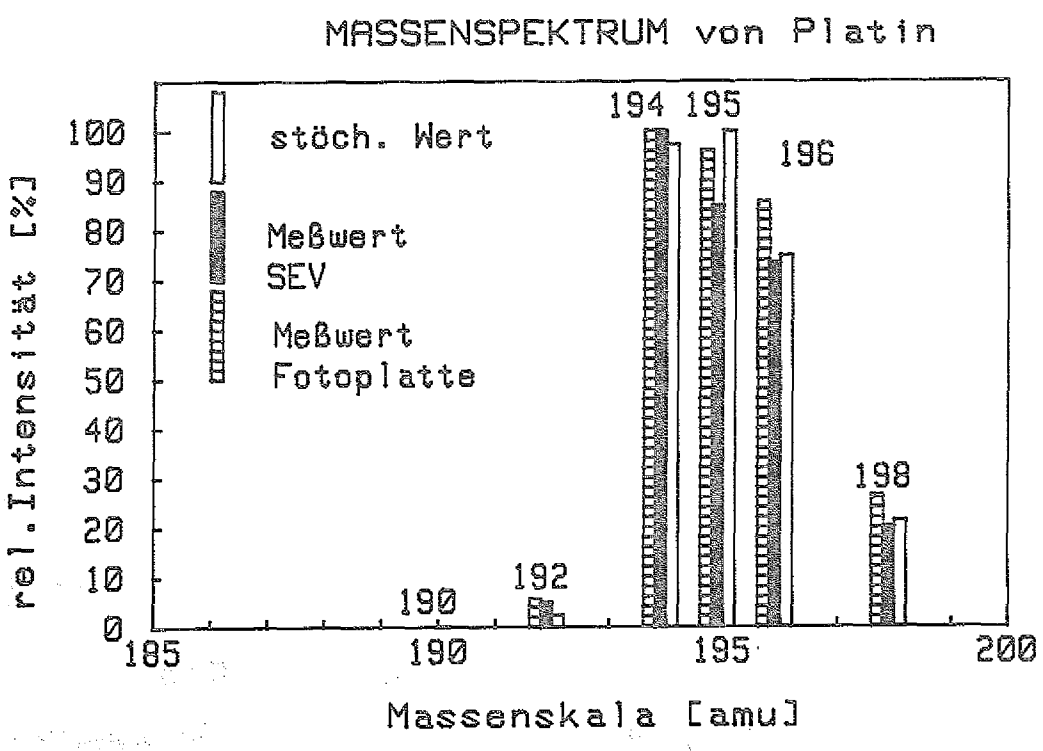


Abb. 29 Vergleich der stöchiometrischen und durch Laserionisation erhaltenen Intensitäten der Platinisotope.

Um den nachteiligen Bedampfungseffekt möglichst klein zu halten, kann man natürlich das Schutzglas in bestimmten Abständen austauschen. Dieses Verfahren wurde jedoch nur angewandt, um nachzuweisen, daß das Absinken des Ionenstroms nahezu ausschließlich auf die Bedampfung des Schutzglases zurückzuführen ist. Für die Routineanalytik wäre dieses Verfahren zu unpraktisch, da man das Massenspektrometer jedesmal belüften und wieder evakuieren muß. Eine brauchbare Lösung ist daher nur ein verschiebbares Fenster, das es gestattet, nach Bedarf eine klare Glasfläche in den Strahlengang zu bringen. Von der Realisierung dieser Möglichkeit wurde jedoch wegen der konstruktiven und mechanischen Probleme Abstand genommen.
Eine andere Möglichkeit besteht darin, mit zunehmender Bedampfung des Gläschens die Laserleistung zu erhöhen, um so die Energiedichte auf der Probe konstant zu halten. Dabei besteht aber die Gefahr, daß die aufgedampfte Schicht soviel Energie absorbiert, daß das Schutzglas zerstört wird.
Die Stabilität des Ionenstroms hängt aber nicht nur von äußeren Parametern ab. Der Laser selbst benötigt auch einige Zeit, um in einen stabilen Betriebszustand zu kommen. Hat man einmal eine bestimmte Pulsrate und Energie eingestellt, dann sollte man sie auch nicht mehr ändern.

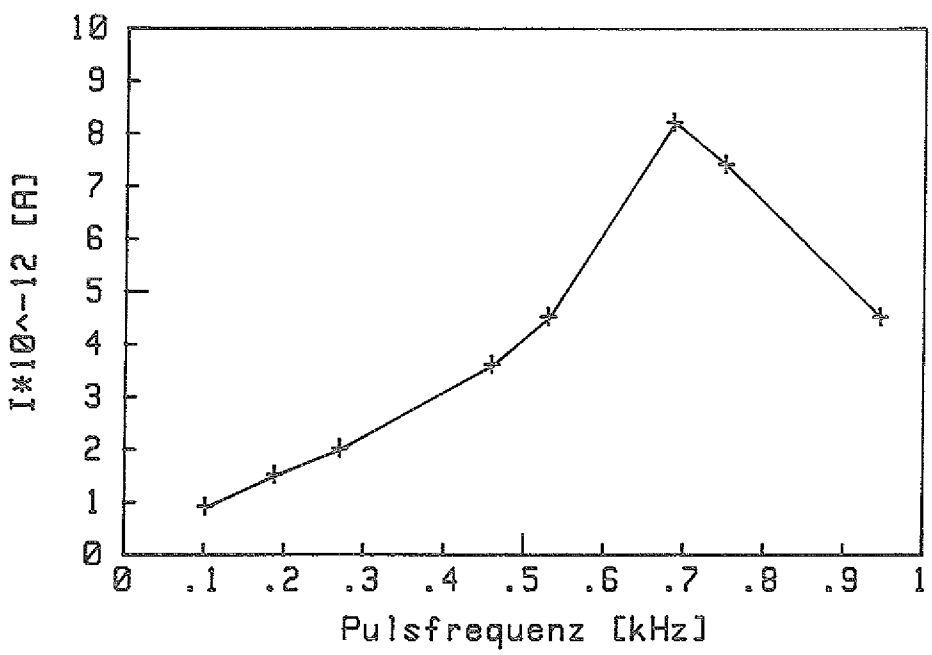


Abb. 30 Abhängigkeit des mittleren Ionenstroms von der Wiederholfrequenz des Lasers.

Der Abb 30 ist zu entnehmen, daß es bei den eingestellten Betriebsbedingungen eine Frequenz gibt, bei der ein maximaler Ionenstrom erreicht wird. Dieser Befund ist

rein empirisch. Bemerkenswert ist jedoch, daß der Ionenstrom sowohl beim Übergang zu tieferen als auch höheren Frequenzen fällt.
Erhöht man die Ausgangsleistung eines Nd/YAG-Lasers mit akustooptischem Q-switch, ist dies immer mit einer Vergrößerung der Pulslänge verbunden. Ob und welche Auswirkungen diese Tatsache auf die Ionenbildung hat, bleibt - wie noch viele andere Fragen - offen.

4. Diskussion

Schon die ersten Experimente hatten gezeigt, daß bei der Entwicklung des Laserionisations-Massenspektrometers nicht mit schnellen, spektakulären Ergebnissen gerechnet werden konnte. Mit zunehmender Erfahrung wurde immer klarer, daß bei dem zu entwicklenden System eine Vielzahl von Einflußgrößen in empfindlicher Weise miteinander gekoppelt sind und sorgfältig aufeinander abgestimmt werden müssen. Zieht man zum jetzigen Zeitpunkt Bilanz, dann muß man vor allem zwei Problembereiche kritisch werten: Erzeugung und Nachweis der Ionen.

4.1 Ionenquelle und Ionenoptik

Um eine reproduzierbare Ionenerzeugung zu gewährleisten, war zunächst ein rechnergesteuerter Probenmanipulator aufgebaut worden. Er ermöglichte es, eine Probe so im Brennpunkt des Laserstrahls zu bewegen, daß mit jedem Puls ein neuer Oberflächenbereich verdampft und ionisiert werden konnte. Aufgrund von Testmessungen an leitenden und nichtleitenden Materialien konnte angenommen werden, daß das angestrebte analytische Ziel auch erreichbar war.
Bald stellte sich jedoch heraus, daß von der großen Menge der erzeugten Ionen nur ein verschwindend kleiner Teil zum Detektor gelangte. Die Gründe für diese Ionenstromverluste sind zum einen im Ionisierungsverfahren selbst, zum anderem in der Konstruktion des Massenspektrometers zu suchen.
Um die für eine Elementaranalyse erwünschten, einfach geladenen Atomionen zu erzeugen, muß der auf die Probe gelangende Laserpuls eine bestimmte Mindestenergie besitzen. Diese darf aber nur sehr kurz einwirken, da sonst mehrfach geladene Ionen gebildet werden können .Durch mehrfach geladene Ionen werden die Spektren komplizierter und die Nachweisgrenze schlechter, da nur wenig mehr Ionen aber wesentlich mehr Linien erzeugt werden.

Anschaulich kann man sich den Ionisierungsvorgang so vorstellen, daß die auftreffenden Photonen zunächst eine bestimmte Menge des Materials verdampfen. Die thermisch angeregte Dampfwolke ist für den Laserstrahl undurchlässig und absorbiert daher die übrigen Photonen, wodurch ein Mikroplasma ensteht.
Während der Ausdehnung des Plasmas verteilt sich die Anregungsenergie z.B. durch Stoßprozesse über einen gewissen Bereich, beträgt aber immer noch bis zu 800 eV. (Das Energieverteilungsspektrum kann man sich in Form einer Gaußverteilung

vorstellen.) Da die Ionen in erster Näherung nur während der kurzen Pulszeit des Lasers gebildet werden, sind natürlich die Ionenströme entsprechend hoch.
Der durch Laserionisation gebildete Ionenstrahl ist gekennzeichnet durch eine

- breite Energieverteilung der Ionen und
- hohe momentane Stromdichte.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, ein doppelfokussierendes Massenspektrometer zu verwenden, dessen Analysator in unserem Fall aus einem Kugelkondensator und einem Magnetfeld in Mattauch-Herzog Anordnung gebildet wird.
Die Verwendung eines Kugelkondensators hat zwar den Vorteil, auch in z-Richtung zu fokussieren, erfordert aber eine relativ große Brennweite, d.h. einen großen Abstand vom Objektspalt zum Eintrittsspalt des Kondensators.
Diese lange Flugstrecke bedingt es, daß bei den auftretenden hohen Stromdichten der Ionenstrahl durch Raumladungseffekte stark aufgeweitet wird. Als Folge davon gelangen wesentlich weniger Ionen in den Kondensator, als dies bei kürzerem Abstand der Fall wäre. Bei doppelfokussierenden Massenspektrometern mit Zylinderkondensator - wie z.B. dem MS 702 der Firma AEI - liegt der Objektspalt erheblich näher am Eintrittsspalt des Kondensators. Dadurch sind die Raumladungseffekte kleiner, und das Spektrometer für diesen Anwendungsfall besser geeignet.
Die ungenügende Transmission des SM1-Massenspektrometers für Ionenstrahlen hoher Stromdichte ist demnach auf seine Konstruktion zurückzuführen. Eine Erhöhung der Transmission ist nur über eine Änderung dieser Konstruktion zu erreichen.
Da ein Austausch des Kugelkondensators gegen einen Zylinderkondensator von vornherein ausgeschlossen werden mußte - eine derartige Maßnahme bedeutet praktisch eine Neukonstruktion der Maschine - konnte nur versucht werden die Transmission durch weniger aufwendige Detailverbesserungen zu erhöhen. Ein Vermeiden der Raumladungsverbreiterung durch kleine Ionenströme scheidet dabei aus, da man das nur mit kleinerer Pulsenergie erreichen kann. Durch eine solche Maßnahme würden sich die Ionisierungsbedingunen ändern und man würde nicht mehr die für eine Elementanalyse notwendigen Atomionen, sondern Molekülionen und Cluster erzeugen.

Eine wesentliche Stromerhöhung konnte durch den Einbau einer Einzellinse zwischen Ionenquelle und Objektspalt erzielt werden. Diese Linse erlaubte es, den Ionenstrahl frühzeitig zu bündeln, und so einen zehnfach höheren Strom zu erzielen. Da die pro Puls erzeugte Ladungsmenge für das Erreichen der angestrebten Nachweisstärke ausreichend erschien, lag es nahe, einen Laser mit hoher Wiederholfrequenz (<= 1 kHz) zu verwenden. Die größere Pulslänge dieses Lasers hat nach den bisherigen Erfahrungen keine nachteiligen Auswirkungen auf die Ladungsverteilung der erzeugten Ione. Problematisch ist jedoch das unvermeidliche Bedampfen des Schutzglases vor der Laseroptik. Hierdurch wird der Laserstrahl in nicht vorhersehbarer Weise geschwächt und die Ionisierungsbedingungen ändern sich.
Um zu reproduzierbaren Meßergebnissen zu kommen, ist es daher unerläßlich diesen Effekt entweder zu minimieren oder zu quantifizieren. Durch eine verschiebbare Optik könnte man nach Bedarf ein frisches Schutzglas in den Strahlengang bringen und so den Bedampfungseffekt klein halten. Dieser Lösungsweg ist konstruktiv und mechanisch jedoch kompliziert und mit den verfügbaren Möglichkeiten nicht durchzuführen. Die Quantifizierung des Effekts dagegen setzt eine große Zahl von Messungen voraus, mit denen geklärt werden muß, wie sich die Ionisierungsbedingungen mit dem Bedampfungsgrad ändern. Es ist abzusehen, daß dieses Verfahren nicht nur unsicher, sondern auch zeitaufwendig sein wird, da es - wegen der Materialabhängigkeit des Effekts - praktisch bei jeder Analyse angewendet werden müßte.
Durch Analyse eines Laborstandes konnte die Nachweisgrenze für Platin-192 mit diesem umständlichen Verfahren zu 80 ppm bestimmt werden.

4.2 Ionennachweis und Auswertung

Nimmt man die zu geringe Transmission des Massenspektrometers in Kauf, dann läßt sich eine Erhöhung der Nachweisstärke nur noch mit einem empfindlicheren Detektor, als einer Fotoplatte realisieren. In der Massenspektrometrie übliche Detektoren hoher Empfindlichkeit sind der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) und der Photomultiplier, mit denen aber jeweils nur ein einzelner Peak registriert werden kann. Zur Aufnahme eines Massenspektrums muß man daher Scanverfahren einsetzen, die es gestatten, jede der interessierenden Massen einzeln zu vermessen. Diese Verfahren sind in der Massenspektrometrie wohlbekannt und werden hier nicht weiter ausgeführt.

Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß diese sequentielle Meßmethode bei inhomogenen Proben zu großen Unsicherheiten führen kann. So kann es vorkommen, daß während der Messung einer bestimmten Verunreinigung eine andere gleichzeitig verdampft, die dann natürlich nicht erfasst wird. Oder es kann eine Verunreinigung in dem Probenvolumen angereichert sein, das gerade gemessen wird.
In beiden Fällen kann man nur durch eine größere Zahl von Messungen zu einem richtigen Ergebnis kommen.
Bleibt man dagegen bei der Registrierung mit Fotoplatten, kann die gewünschte Nachweisstärke nicht erreicht werden. Dazu kommt, daß das in der Funkenmassenspektrometrie angewandte Auswertungsverfahren nicht auf die Lasermassenspektrometrie übertragbar ist.
Es ist zwar mittlerweile möglich, die mit Fotoplatten registrierten Spektren in Linienspektren umzuwandeln, doch ist damit noch keine quantitative Ausage (im Sinne einer definierbaren Richtigkeit) möglich.

Das führt zu dem bisher noch nicht angesprochenen, ungelösten Problem der quantitativen Auswertung von Laserionisationsspektren. Entscheidend für die quantitative Auswertung eines Massenspektrums ist die Reproduzierbarkeit der gemessenen Signale, aus deren Höhe, mit Hilfe von Empfindlichkeitsfaktoren Konzentrationen bestimmt werden können. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Signale eindeutig zugeordnet werden können und im betrachteten Konzentrationsbereich ein bekannter - möglichst linearer - Zusammenhang zwischen Signalhöhe und Konzentration besteht.
Diese Voraussetzungen sind erfüllt, wenn die Ionisierungsbedingungen reproduzierbar sind. Das ist aber bei der Laserionisation nicht der Fall, da sich die auf die Probe gelangende Laserenergie durch Bedampfen der Optik und wärmebedingter Ausdehnung des Laserstabes ändert. Eine weitere Unbekannte ist in diesem Zusammenhang das unterschiedliche Absorptionsvermögen der zu untersuchenden Proben. Nach dem bisherigen Kenntnisstand bewegen sich die Empfindlichkeitsfaktoren für metallische Proben innerhalb einer Größenordnung. Für keramische Materialien und andere Nichtleiter, für die dieses Lasermassenspektrometer ja entwickelt werden soll, gibt es dagegen nur sehr wenige Daten. Eine quantitative Analyse wird daher ohne Standards - die je nach Problemstellung erst hergestellt werden müssen - nicht auskommen können. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch die Hersteller kommerzieller Lasermassenspektrometer bisher kein quantitatives Verfahren anbieten.

5. Zusammenfassung

- Die Laserionisationsmassenspektrometrie ist eine geeignete Methode, um keramische und andere nicht-leitende Materialien direkt, d.h. ohne chemische Probenvorbereitung, zu analysieren

- die Umrüstung eines geeigneten doppelfokussierenden Massenspektrometers mit einer Laserionisationsquelle ist ein möglicher Weg, dieses Ziel zu erreichen.

- Alle bisher an unserer Maschine durchgeführten Modifikationen tragen zum Erreichen dieses Ziels bei, was durch die Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit denen von anderen Arbeitsgruppen bestätigt wird.

- Die angestrebte Nachweisstärke lässt sich mit dem zur Verfügung stehenden Massenspektrometer jedoch nicht erreichen, da seine Transmission bauartbedingt mehr als zehnmal kleiner ist als bei anderen Geräten dieses Typs.

- Eine Erhöhung der Transmission der Maschine erscheint möglich; der dazu notwendige technische Aufwand übersteigt jedoch die vorhandenen Möglichkeiten bei weitem, und sollte einer Firma überlassen werden.

- Der Umbau eines Massenspektrometers mit sehr viel höherer Transmission (z.B. AEI MS 702) ist zweifellos der sicherste Weg, die gewünschte Nachweisstärke zu erreichen. Man muß aber berücksichtigen, daß auch diese Geräte - trotz geeigneter Ionenoptik - fast 20 Jahre alt sind und ihre Modernisierung erheblichen technischen und finanziellen Aufwand erfordert.

- Sieht man die technischen Probleme des Aufbaus als gelöst an, dann stellt sich die Frage nach der Quantifizierung der Meßergebnisse. Der Umfang der dazu notwendigen Untersuchungen kann wegen der Vielzahl der möglichen Parameter nicht angegeben werden. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es ebenfalls nicht möglich, die Erfolgsaussichten solcher Untersuchungen auch nur näherungsweise einzuschätzen.

Eine Alternative zu der aufwendigen Eigenentwicklung stellt die Anschaffung eines kommerziellen Lasermassenspektrometers dar. Damit würde zumindest die lange Entwicklungsdauer bis zur Verfügbarkeit eines einsatzfähigen Gerätes vermieden werden.

6. Literatur.

[1] R. E. Honig and R.R. Woolston, Appl. Phys. Letters 2(1963)138

[2] AEI, 'Technical Information Sheet', A261(1965),
Title: 'Experiments Using a Laser as a Source of Ions in the MS7 Mass Spectrometer'

[3] E. Unsöld, F. Hillenkamp und R. Nitsche, Analusis, 4(1976)115

[4] M.A. Posthumus, P.G. Kistemaker, H.L.C. Meuzelaar and M.C. tenNoever de Brauw, Anal. Chem. 50 (1978)985

[5] R. J. Conzemius and J. M. Capellen,Int.J. Mass Spectrom.Ion Phys. 34 (1980)197-271

[6] Yu.A.Bykovskii et al., Sov.Phys. Tech. 21 (1976)761

[7] R.A. Bingham and P.L. Salter, Anal. Chem. 48(1976)1735

[8] R.J.Conzemius et al., 'Laser Mass Spectrometry of Solids: A Bibliography 1963-1982' in Microbeam Analysis-1983, Ron Gooley Ed., San Francisco Press,San Francisco 1983, pp 301-332.

[9] J.A.J. Jansen and A.W. Witmer,Spectrochim.Acta, 37B(1982) 483

[10] H.-J. Dietze und S. Becker, ZfI-Mitteilungen, Nr. 57(1982),
Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Leipzig.

[11] H.-J. Dietze und S.Becker, ZfI-Mitteilungen, Nr. 10(1985)
Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Leipzig.

[12] R.W. Bonham and J.C. Quattlebaum, Spectroscopy, 1988, Vol. 3, No. 4, P. 27 - 29

[13] R. J. Conzemius et al. ,Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 61(1984)277-292

[14] G.I Ramendik et al.,Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 63(1985)1-15

[15] H.J. Dietze und S.Becker,Fresenius Z. Anal. Chem., 321 (1985)490-492

[16] H. Ewald und H. Hintenberger, 'Methoden und Anwendungen der Massenspektrometrie' Verlag Chemie ,Weinheim (1953)

[17] M. von Allmen, 'Laser-Beam Interactions with Materials', in Springer series in materials science,Vol.2, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1987)

[18] J.F. Ready, 'Effects of High Power Laser Radiation', Academic Press, New York (1971)

[19] G.J.Q. Van der Peyl, W.J. Van der Zande an P.G. Kistemaker, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.,62(1984)51-71

[20] G.M Arzumanian et al., Int.J. Mass Spectrom.Ion Proc., 64(1985)255-264

[21] Yu.A. Bykowskii et al.. Sov.J.Plasma Phys.,4(2), 1978,180-184

[22] B.M. Ashkinadze et al.,Soviet Phys. - JETP,23(1966)788

[23] A.A. Grindberg et al., Soviet Phys. - Solid State,9(1967)1085

[24] V.I.Belousov, J.Anal. Chem.USSR ,39 (1984) 734

[25] I.D. Kovalev et al., Int.J.Mass Spectrom.Ion Proc.,27(1978)101

[26] R.J. Conzemius und H.J.Svec, Anal.Chem.50,1854(1978)

[27] Yu.A. Bykovskii et al., Sov. Phys. Tech. 19(1974)43

[28] R. Brown, R.D. Craig and R.M Elliot, in 'Advances in Mass Spectrometry',Vol. 2,R.M.Elliot Ed.,P.141-156, Pergamon Press New York (1963)

[29] L. Matus, M.Seufert and K.P. Jochum, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys.,84(1988)101-111

[30] G.J. Louter and A.N.Buijserd, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys., 50(1983)245-257

[31] C.E.Giffin,H.G.Boettger and D.D. Norris, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.,15(1974) 437-44

[32] C.E.D. Ouwerkerk, A.J.H.Boerboom, T. Matsuo and T.Sakurai, Int.J.Mass Spectrom.Ion Proc., 70(1986)79-96

[33] M. Arai.M.Naito,T.Takagi and M.Takeuchi, '21st Annual Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics' San Francisco, 1973, Amer.Soc. for Mass Spectrometry,Washington 1973

[34] L.S.Dale, I.Liepa.P.S.Rendell and R.N.Whittem, Anal.Chem., 53(1981)2288-2291

[35] E.van Hoye,F. Adams and R.Gijbels,Talanta,23 (1976) 789-798

[36] F.Adams,R.Gijbels and R.Van Grieken,'Inorganic Mass Spectrometry' in 'Chemical Analysis',Vol. 95, J.D. Winefordner Ed.,John Wiley & Sons (1988)

[37] E.Deloule and J.F. Eloy,Chemical Geology,37(1982)191-202

[38] T.Dingle and B.W.Griffiths, in 'Microbeam Analysis', J.T.Armstrong Ed.,San Francisco Press, San Francisco (1985)

[39] H.F. Dylla, in 'Proceedings of the 9th International Vacuum Congress and 5th International Conference on Solid Surface', Madrid,2. Invited speakers volume, Paris, Societe Française du Vide (1983)

[40] H.J.Dietze und H.Zahn, Experimentelle Technik der Physik, XX(1972),Heft 5, 389-400

[41] W. Koechner,SPIE vol.69(1975),Laser Systems,148-157

[42] M.v.Ardenne,'Tabellen zur angewandten Physik',Band I ,VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962

[43] H.W. Drawin, 'Mass Spectrometry of Plasmas' in 'Plasma Diagnostics', W.Lochte-Holgreven Ed., North-Holland Publishing Company,Amsterdam, 1968

[44] M Szilagyi,J.Vac.Sci,Technol.,A5(2),Mar/Apr 1987

[45] E.Munro,'Computer Aided Design of Electron Lenses by the Finite Element Method',in 'Image Processing and Computer Aided Design in Electron Optics', P.W. Hawkes Ed.,Academic Press,New York (1973) page 284-323

[46] J.Orloff an L.W. Swanson, J.Appl. Phys. 50(1979)2494-2501

[47] K. Shimizu and H.Kawakatsu,J.Phys.E,7 (1974) 472

[48] A.Septier,'Focusing of Charged Particles' Vol.2, Academic Press New York (1967)

[49] R.N.Stillwell, 'Automatic Data Processing' page 161-178, in 'Practical Mass Spectrometry' Ed.B.S. Middleditch, Plenum Press New York (1979)

[50] R.A. Burghard,L.Swanson and J.Orloff,J.Vac.Sci.Technol., A5(3),May/Jun 1987,pp. 364-371

[51] G.H.N.Riddle, J.Vac.Sci.Technol.,15(3),May/Jun 1978,857-860

[52] D.C.McGilvery,Ph.D.Dissertation,LaTrobe University, 1978 Computerprogramm SIMION, EG&G Idaho

[53] J.E. Delmore, Int.J.Mass Spectrom. Ion Proc., 67(1985) 121-127

[54] K.Saito,T.Okubo and K. Takamoto,J. Vac.Sci.Technol. A4(2) May/Apr 1986, 226-229

Acknowledgement

Danken möchte ich Herrn H.E. Beske, auf dessen Anregung hin wesentliche Schritte zum Umbau des Massenspektrometers unternommen worden waren.

Herrn F.G. Melchers danke ich für den Aufbau wesentlicher Komponenten des Lasermassenspektrometers (Laser, Ionenquellengehäuse, Elektronik usw.) und für seine sachkundige Unterstützung beim weiteren Aufbau des Gerätes.

Mein besonderer Dank gilt Herrn H.Ritz, der mit großem Engagement und Können eine Vielzahl anspruchsvoller feinmechanischer Arbeiten (hochpräziser Probenmanipulator, ionenoptische Bauelemente u.v.a.) durchführte.

Herrn G.Frerichs und Herrn H. Holzbrecher danke ich für ihre stete freundliche Hilfsbereitschaft und die vielen guten Gespräche.

Herrn Prof.Dr. B. Sansoni danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Nicht zuletzt möchte ich Fräulein Ch. Beginen und Herrn B. Oelker für die Bearbeitung des Textes danken.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2424
Januar 1991
ISSN 0366-0885